



POLITECHNIKA RZESZOWSKA
im. Ignacego Łukasiewicza
WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Kompozytów Polimerowych



PRACA DOKTORSKA

**WPLYW MODYFIKACJI OSNOWY I ZBROJENIA NA
WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE HYBRYDOWYCH
KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH STOSOWANYCH
W PRZEMYŚLE ZBROJENIOWYM**

mgr inż. Kamil Czech

Promotor:

prof. dr hab. inż. Mariusz Oleksy

Rzeszów, 2025

Na wstępie chciałbym złożyć serdeczne podziękowania mojemu promotorowi, Panu prof. dr. hab. inż. Mariuszowi Oleksemu, za nieocenione wsparcie merytoryczne, inspirujące rozmowy, cenne wskazówki oraz życzliwość i cierpliwość okazywane na każdym etapie realizacji niniejszej pracy.

Pragnę również podziękować wszystkim Pracownikom Katedry Kompozytów Polimerowych, z którymi miałem przyjemność współpracować w trakcie realizacji rozprawy. Zawsze mogłem liczyć na koleżeńską pomoc, życzliwość, cenne rady oraz słowa wsparcia. Ta przyjazna atmosfera i otwartość na dzielenie się doświadczeniem były dla mnie nieocenionym wsparciem w codziennej pracy akademickiej.

Szczególne podziękowania kieruję do mojej narzeczonej, Aleksandry, z którą razem dzielimy nie tylko życie prywatne, ale i naukową ścieżkę. Wspólnie przeżywaliśmy trudności, dzieliliśmy się wątpliwościami, porażkami i sukcesami, zawsze mogąc liczyć na wzajemne wsparcie, zrozumienie i słowo otuchy. Jej obecność, wytrwałość i wiara w sens naszej pracy były dla mnie nieocenionym źródłem siły i motywacji oraz wsparcia.

Najgłębsze wyrazy wdzięczności pragnę wyrazić moim Rodzicom. To Oni od najmłodszych lat wierzyli we mnie bezwarunkowo, wspierali każdy mój krok, motywowali do nauki oraz konsekwentnie pomagali mi rozwijać pasję do zdobywania wiedzy. Ich troska, mądrość i poświęcenie były dla mnie fundamentem, na którym mogłem budować wszystko, co dziś stanowi nie tylko moje osiągnięcia, ale i to, kim jestem.

*„To, że ludzie nie wnoszą zbyt wiele z lekcji historii, jest najważniejszą lekcją,
jaką historia ma do przekazania”- Aldous Huxley*

SPIS TREŚCI

Spis treści	4
Streszczenie	8
Abstract	9
Cel i zakres pracy	10
Wykaz skrótów stosowanych w pracy	12
Wstęp.....	16
1. Część literaturowa	18
1.1. Hybrydowe kompozyty polimerowe dedykowane dla przemysłu zbrojeniowego	18
1.2. Rodzaje stosowanych osnów	19
1.3. Metody modyfikacji osnowy duroplastycznej	24
1.4. Rodzaje stosowanego wzmocnienia	29
1.5. Metody modyfikacji wzmocnienia	35
1.5.1. Ciecze zagęszczane ścinaniem	36
1.5.2. Żele zagęszczane ścinaniem	38
1.5.3. Hybrydyzacja wzmocnienia jako metoda modyfikacji	39
1.6. Techniki wytwarzania kompozytów hybrydowych	41
1.6.1. Metoda worka próżniowego	43
1.6.2. Metoda infuzji próżniowej	44
1.6.3. Otrzymywanie kompozytów z wykorzystaniem technik szybkiego prototypowania	46
2. Część doświadczalna	48
2.1. Surowce stosowane w pracy	48
2.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny	49
2.3. Otrzymanie materiałów do badań	51
2.3.1. Modyfikacja i otrzymywanie kompozycji z żywicy epoksydowej	51

2.3.2.	Otrzymywanie cieczy zagęszczanych ścinaniem	52
2.3.3.	Otrzymywanie żeli zagęszczanych ścinaniem	54
2.3.4.	Preparacja powierzchniowa wzmocnienia włóknistego płynami nienewtonowskimi 54	
2.3.5.	Termoplastyczne struktury rdzeniowe typu „plaster miodu”	55
2.3.6.	Otrzymywanie hybrydowych kompozytów polimerowych	56
2.4.	Metody badań poszczególnych składników materiału kompozytowego	56
2.4.1.	Badania reologiczne	56
2.4.1.1.	Pomiar lepkości nieutwardzonych kompozycji modyfikowanej osnowy	56
2.4.1.2.	Wyznaczanie czasu żelowania modyfikowanej żywicy epoksydowej	57
2.4.1.3.	Oznaczanie parametrów reologicznych zagęszczania przy ścinaniu dla płynów nienewtonowskich	58
2.4.2.	Badania właściwości mechanicznych otrzymanych kompozytów	58
2.4.2.1.	Twardość według Rockwella	58
2.4.2.2.	Wytrzymałość na zginanie trzypunktowe	59
2.4.2.3.	Udarność według Charpy’ego	59
2.4.2.4.	Udarność według Izoda	59
2.4.2.5.	Odporność na przebicie udarowe metodą „spadającego grotu”	60
2.4.3.	Badania strukturalne otrzymanych kompozytów	61
2.4.3.1.	Mikroskopia cyfrowo-optyczna	61
2.5.	Analiza uzyskanych wyników badań	62
2.5.1.	Dobór napelniaczy mineralnych do modyfikacji osnowy	62
2.5.1.1.	Analiza reologiczna zmodyfikowanej żywicy epoksydowej	62
2.5.1.2.	Analiza twardości	64
2.5.1.3.	Analiza zginania trzypunktowego	64
2.5.1.4.	Analiza udarności według Charpy’ego	66
2.5.1.5.	Analiza przebicia udarowego	67

2.5.2.	Wybór rodzaju tkanin do wzmocnienia kompozytu	71
2.5.2.1.	Analiza ciężaru właściwego laminatów	71
2.5.2.2.	Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie	72
2.5.2.3.	Udarność według Izoda.....	74
2.5.2.4.	Przebiecie udarowe- „metodą spadającego grotu”.....	75
2.5.2.5.	Analiza strukturalna próbek po teście przebiecia udarowego.....	77
2.5.3.	Wpływ kolejności (sekwencji) ułożenia tkanin w kompozycie oraz średnicy grotu na właściwości balistyczne w tym perforację kompozytów	80
2.5.3.1.	Ocena właściwości balistycznych- test przebiecia udarowego.....	82
2.5.3.2.	Rejestracja przebiecia udarowego za pomocą kamery zainstalowanej w wieży zrzutowej. 86	
2.5.3.3.	Zdolność absorpcji powierzchniowej hybrydowych kompozytów wzmacnianych tkaniną aramidową i bazaltową	86
2.5.3.4.	Analiza strukturalna hybrydowych kompozytów wzmacnianych tkaniną aramidową oraz bazaltową	88
2.5.4.	Wpływ splotu, orientowania, ilości warstw wzmocnienia na właściwości mechaniczne kompozytów	91
2.5.4.1.	Analiza ciężaru właściwego wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.	92
2.5.4.2.	Analiza wytrzymałości na zginanie trójpunktowe	93
2.5.4.3.	Test udarności według Charpy’ego	95
2.5.4.4.	Analiza wpływu struktury laminatu na odporność na przebiecie udarowe oznaczone metodą „spadającego grotu”.....	96
2.5.5.	Dobór STF do modyfikacji tkanin	99
2.5.6.	Dobór STG do modyfikacji tkanin.....	110
2.5.6.1.	Badanie reologiczne modyfikowanych żeli zagęszczanych ścinaniem	112
2.5.6.2.	Analiza przebiecia udarowego kompozytów zawierających STG.....	115
2.5.7.	Projektowanie, optymalizacja i wybór termoplastycznej struktury rdzeniowej	119

2.5.7.1.	Pomiar masy przekładek oraz kompozytów przekładkowych	124
2.5.7.2.	Analiza przebicia uderowego kompozytów przekładkowych.....	125
2.5.8.	Porównanie właściwości balistycznych hybrydowych modyfikowanych polimerowych kompozytów strukturalnych z komercyjnymi odpowiednikami.....	128
2.5.8.1.	Analiza przebicia uderowego hybrydowego modyfikowanego polimerowego kompozytu strukturalnego.....	130
2.5.8.2.	Testy balistyczne hybrydowego modyfikowanego polimerowego kompozytu strukturalnego- badanie przebicia uderowego.....	131
2.5.8.3.	Testy balistyczne hybrydowego modyfikowanego polimerowego kompozytu strukturalnego- badanie poligonowe	134
2.6.	Podsumowanie oraz wnioski.....	140
3.	Bibliografia.....	143
4.	Spis rysunków	163
5.	Spis tabel	171
	Wykaz osiągnięć naukowych	172

STRESZCZENIE

Celem pracy doktorskiej było opracowanie oraz kompleksowa analiza wpływu modyfikacji osnowy i wzmocnienia na właściwości użytkowe hybrydowych kompozytów polimerowych przeznaczonych do zastosowań w przemyśle zbrojeniowym. Prace badawcze koncentrowały się na poprawie kluczowych parametrów mechanicznych, w szczególności udarności oraz zdolności do absorpcji energii uderzenia. W ramach eksperymentów zastosowano epoksydową osnowę modyfikowaną mineralnymi wypełniaczami (m.in. perlit, bentonit, krzemionka), a jako wzmocnienia użyto tkanin aramidowych i bazaltowych o różnych splotach, zorientowaniu i konfiguracji warstw. Oprócz tego zastosowano struktury rdzeniowe typu „plaster miodu” z aluminium, aramidu oraz tworzyw termoplastycznych (ABS, PC) wytwarzanych metodą druku 3D. Dodatkowo opracowano i wdrożono modyfikacje wzmocnień z wykorzystaniem cieczy (STF) i żeli (STG) zagęszczanych ścinaniem, które znacząco zwiększyły odporność kompozytów na przebicie. Przeprowadzono szeroki zakres badań reologicznych, mechanicznych i strukturalnych, w tym testy udarnościowe metodą „spadającego grotu” oraz testy balistyczne z użyciem broni palnej. W ramach pracy zaprojektowano również autorskie stanowisko badawcze, umożliwiające odwzorowanie warunków dynamicznych zbliżonych do rzeczywistych.

Ostatecznie opracowano hybrydowy kompozyt strukturalny o zwiększonych właściwościach balistycznych, który przewyższył komercyjne odpowiedniki pod względem absorpcji energii i odporności na przebicie. Mimo pewnego wzrostu masy, zastosowane rozwiązania wykazały korzystny bilans właściwości mechanicznych względem masy materiału. Finalna wersja kompozytu opracowana w niniejszej pracy stanowi jednocześnie punkt wyjścia do dalszych badań i optymalizacji. Dzięki możliwości dalszej modyfikacji osnowy, geometrii wzmocnienia oraz struktury rdzeniowej, przedstawiony materiał ma potencjał rozwoju w kierunku tzw. „pancerza przyszłości”.

ABSTRACT

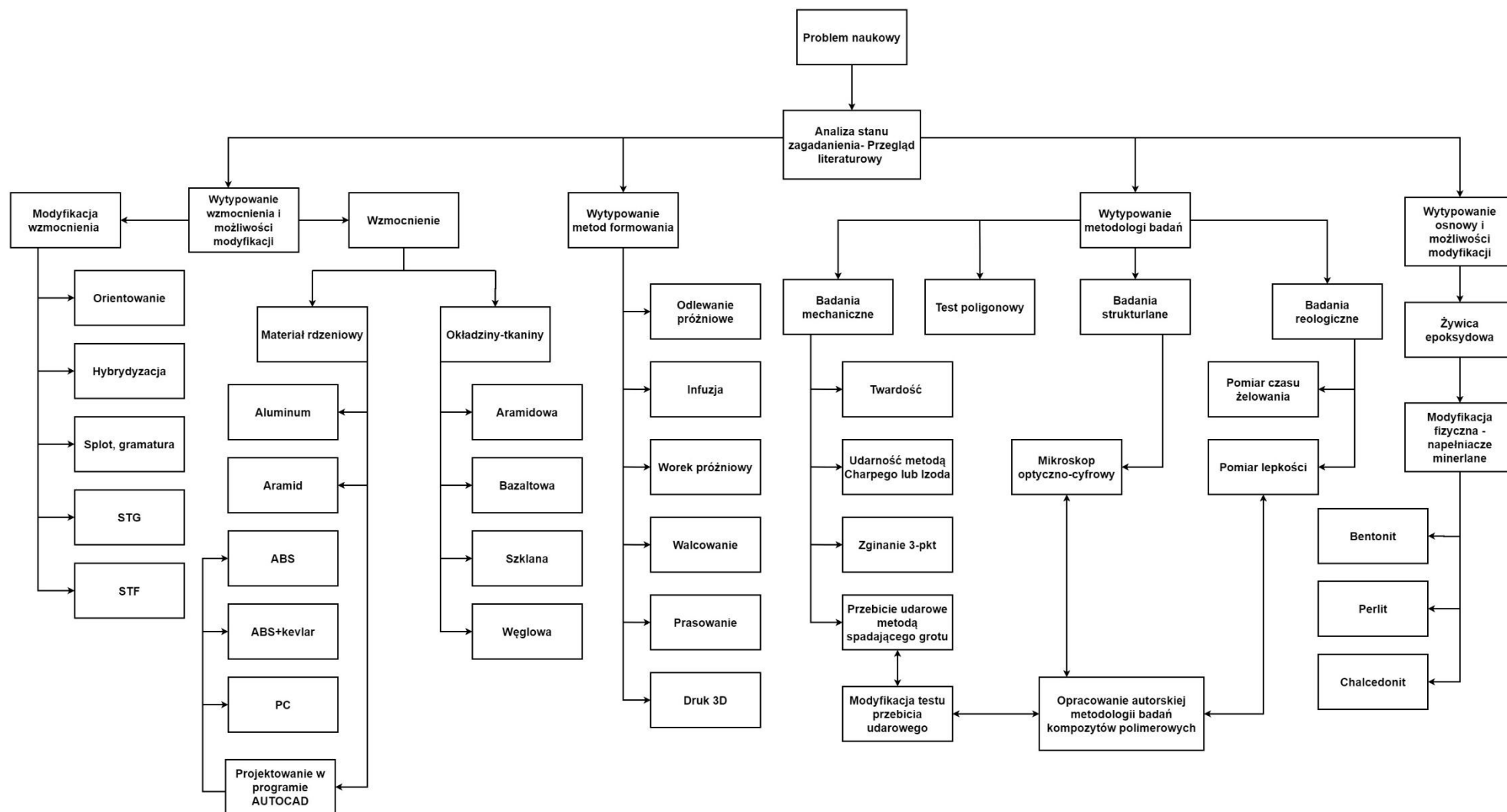
The aim of this doctoral dissertation was to develop and comprehensively analyze the impact of polymer matrix and reinforcement modifications on the performance of hybrid polymer composites intended for defense applications. The research focused primarily on enhancing key mechanical parameters, especially impact strength and energy absorption capacity. The composite matrix was based on epoxy resin modified with selected mineral fillers (e.g., perlite, bentonite, silica), while the reinforcement consisted of glass, aramid, and basalt fabrics with different weaves, orientations, and layer configurations. Additionally, honeycomb-type core structures were incorporated, manufactured from aluminum, aramid, and thermoplastics (ABS, PC) using 3D printing techniques. Advanced shear-thickening materials were also employed in the form of STF (shear thickening fluids) and STG (shear thickening gels), which significantly improved the puncture resistance of the composites. A comprehensive set of rheological, mechanical, and structural tests was carried out, including low-velocity impact tests using a custom-designed drop-weight test stand and ballistic testing with live ammunition. The dedicated experimental setup allowed for dynamic loading conditions that closely resemble real-life scenarios.

As a result of this work, a hybrid structural composite with enhanced ballistic performance was developed, outperforming commercial counterparts in terms of energy absorption and puncture resistance. Despite a moderate increase in weight, the applied modifications delivered a favorable balance of mechanical performance relative to the material's mass. The final composite design proposed in this study also provides a solid foundation for future research and optimization. Thanks to the possibility of further tailoring the matrix composition, reinforcement geometry, and core structure, the developed material shows high potential for applications in the design of next-generation armor systems.

CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy było opracowanie, a następnie zbadanie wpływu modyfikacji osnowy polimerowej oraz struktury zbrojenia na właściwości użytkowe hybrydowych kompozytów polimerowych stosowanych w przemyśle zbrojeniowym. Głównie skupiono się na poprawie właściwości mechanicznych, a w szczególności udarności i absorpcji energii kompozytów polimerowych. Jako osnowę zastosowano żywicę epoksydową. Wzmocnienie kompozytów stanowiły tkaniny o splotach płóciennym oraz skośnym, wykonane z włókna szklanego, aramidowego oraz bazaltowego. Dodatkowo zastosowano struktury rdzeniowe kompozytów „typu plaster miodu”, wykonane z aluminium, aramidu oraz z tworzyw termoplastycznych takich jak: kopolimer akrylonitryl-butadien-styren (ABS) oraz poliwęglan (PC). Dla poprawy właściwości wytrzymałościowych osnowę wzbogacono o dodatek wybranych napełniaczy. Wymienione powyżej rodzaje wzmocnień zmodyfikowano za pomocą cieczy (STF) oraz żeli (STG) zagęszczanych ścinaniem. Ponadto podczas wykonywania kompozytów stosowano ich hybrydyzacje tj. czyli użycie kilku rodzajów wzmocnienia, wykonanych z innych materiałów, o różnym kształcie lub splocie, ułożonych względem siebie pod danym kątem w określonych pakietach. Zastosowane modyfikacje hybrydowych kompozytów zostały przebadane pod kątem wybranych właściwości fizyko-mechanicznych. Otrzymane wyniki pozwoliły na zdefiniowanie skali ich wpływu na poprawę pożądaných właściwości użytkowych.

Całokształt pracy doktorskiej składający się z wykonanych zadań oraz etapów badań przedstawiono w formie grafu na rysunku 1. Pracę rozpoczęto od gruntownej analizy stanu zagadnienia, w ramach której dokonano przeglądu literatury dotyczącej podstawowych materiałów stosowanych w produkcji kompozytów o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej, a także metod modyfikacji osnowy oraz wzmocnienia. Następnym etapem pracy było opracowanie oraz wykonanie modyfikacji osnowy oraz wzmocnienia. W kolejnej części opracowane modyfikacje posłużyły do otrzymania zmodyfikowanych hybrydowych kompozytów polimerowych. Na potrzeby pracy opracowano autorską metodologię badawczą otrzymanych kompozytów, a także zaprojektowano stanowisko do testów udarnościowych. Ostatni etap pracy obejmował przeprowadzanie badań reologicznych, mechanicznych oraz strukturalnych, a także analizę otrzymanych wyników, na podstawie których opracowano niniejszą pracę.



Rys. 1. Graficzny plan pracy doktorskiej.

WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W PRACY

a90 - krzemionka koloidalna Aerosil 90

ABS - kopolimer akrylonitryl-butadien-styren

ABS+kev - kopolimer akrylonitrylo-butadienowo-styrenowy, napełniony ciętym włóknem aramidowym

A_{cp} - pole powierzchni profilu stożka [mm²]

Al₂O₃ - tlenek glinu (III)

AM - techniki wytwarzania przyrostowego

AP - tkanina aramidowa o splocie płóciennym

APP - polifosforan amonu

AT - tkanina aramidowa o splocie skośnym

ATH - wodorotlenek glinu

A - tkanina aramidowa

B - tkanina bazaltowa

BA - kwas ortoborowy

BF - technika jasnego pola

BP - tkanina bazaltowa o splocie płóciennym

BPO - nadutlenek benzoilu

BT - tkanina bazaltowa o splocie skośnym

c20a - bentonit modyfikowany solą amoniową (dimetylodioktadecyloamina) Cloisite 20A

CaO - tlenek wapnia

chalc - chalcedonit

CNT - nanorurki węglowe

DF - technika ciemnego pola

DGEBA - eter diglicydowy bisfenolu-A

DMS - olej dimetylosilikon

DOD - natrysk materiału

DOPO - 10-tlenek 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfafenantrenu

DPP - ftalan di-n-pentylu

E_a - energia absorpcji [J]

E_m - energia maksymalna [J]

E_p - energia przebicia [J]

EP624 - żywica epoksydowa Epidian 624

EPDM - terpolimer etylenowo-propylenowo-dienowy

FDM/FFM/FFF – druk 3d techniką nakładania uplastycznionego filamentu

Fe₂O₃ - tlenek żelaza (III)

G' - moduł zachowawczy [Mpa]

G'' - moduł stratności [MPa]

$\dot{\gamma}_{cr}$ - krytyczna szybkość ścinania [s^{-1}]

$\dot{\gamma}_{max}$ - szybkość ścinania przy lepkości maksymalnej [s^{-1}]

K₂O - tlenek potasu

LLDPE - ang.. liniowy polietylen o niskiej gęstości

LOM - laminacja przyrostowa

LRTM - lekkie formowanie wtryskowe żywicy

MgO - tlenek magnezu

MJF - wielostrumieniowe stapianie proszków

mox80 - krzemionka koloidalna Aerosil MOX 80

MPP - pirofosforan melaminy

Na₂O - tlenek sodu

NBR - kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy

OM350 - olej metylosilikonowy POLSIL OM-350

ox50 - krzemionka koloidalna Aerosil OX 50

PA - poliamid
PA6 - poliamid 6
PA66 - poliamid 66
PC - poliwęglan
PDMS - polidimetylosiloksan
PEAK - Poliaryloeteroketon
PEEK - polieteroeteroketon
PEG200 - glikol polietylenowy PEG 200
PEK - polieteroketon
PEKK - polieteroketonkteton
perl - perlit ekspadnowany
PET - politereftalan etylenu
PP - polipropylen
PSU - polisulfon
PUR - poliuretan
PVC - polichlorek winylu
RIM - reaktywne formowanie wtryskowe
RPM - formowanie żywicy proszkowej
RTM - formowanie wtryskowe żywicy
S - tkanina szklana
SAC - zdolności absorpcji powierzchniowej [J/mm^2]
SiC - węglik krzemu
SiCl₄ - tetrachlorek krzemu
SiO₂ - dwutlenek krzemu (IV)
SLS - laserowe spiekanie proszków
STF - ciecz zagęszczana ścinaniem

STG - żel zagęszczany ścinaniem

STL - stereolitografia

TEOS - ortokrzemian tetraetylu

tgσ - tangens kąta stratności mechanicznej

TiO₂ - tlenek tytanu

Tp - okres zagęszczania [s⁻¹]

Tr - współczynnik zagęszczania [parametr bezwymiarowy]

Ts - okres trwałości zagęszczenia cieczy [s⁻¹]

UHMWPE – polietylen o dużej masie cząsteczkowej

VARTM - wtrysk żywicy wspomagany próżniowo

VBM - metoda worka próżniowa

vi - przyrost lepkości [Pa·s]

VIP - proces infuzji próżniowej żywicy

Z1 - utwardzacz trietylenotetraminowy Z-1

ZnO - tlenek cynku (II)

ZrO₂ - tlenek cyrkonu

γ - ciężar właściwy [kN/m³]

η_{cr} - lepkości przy krytycznej szybkości ścinania [Pa·s]

η_{max} - lepkość maksymalna [Pa·s]

WSTĘP

Od zarania dziejów konflikty zbrojne towarzyszą nieprzerwanie ludzkości. Od czasów prehistorycznych, nieustannie trwa wyścig zbrojeń, który toczy się dwutorowo. Pierwszy polegający na udoskonalaniu lub szukaniu nowej broni, która pozwoli na zdobycie technologicznej oraz bojowej przewagi na polu walki i ostatecznym pokonaniu wroga. Drugim torem będzie rozwój środków ochronny, szeroko pojętego pancerza, który będzie w stanie zatrzymać i zniwelować uderzenie każdej broni przeciwnika. Oczywiście na przestrzeni wieków te dwie drogi, wielokrotnie się ze sobą przecinały.

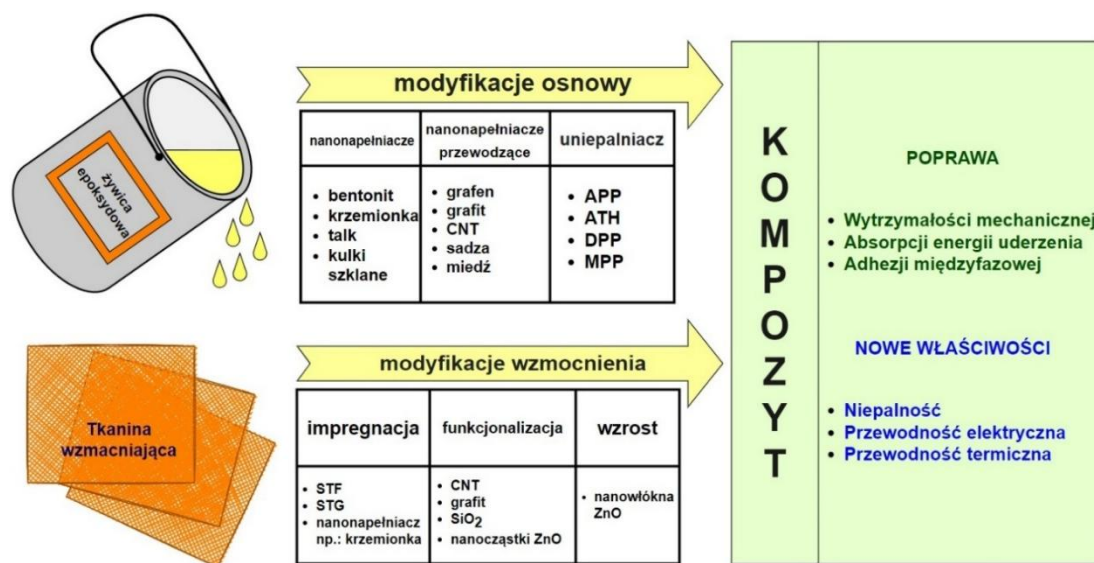
Pierwsze odzienia ochronne wykonane były z grubych sztywnych skór, które z czasem ustąpiły zbrojom, tarczom oraz hełmom z brązu. Gdy człowiek opanował sztukę obróbki stali, ta z kolei wyparła brąz. Przez kolejne stulecia produkcja stali była modyfikowana i udoskonalana aby uzyskać materiał o jak najlepszych właściwościach. Do XX wieku stal stanowiła podstawowy materiał do produkcji elementów ochrony żołnierza (hełmy, zbroje) czy machin wojennych (statki, czołgi). Prawdziwa rewolucja rozpoczęła się wraz z opracowaniem włókien syntetycznych, a w szczególności włókien aramidowych. Otrzymanie aramidów w 1965 roku przez Stephanie Kwolek zapoczątkowało nową erę w materiałach balistycznych. Od lat 80-tych XX wieku wzmocnienia na bazie włókien aramidowych, wykorzystuje się na szeroką skalę, w produkcji kamizelek oraz hełmów. W przypadku produkcji opancerzenia pojazdów naziemnych oraz wodnych, głównym materiałem nadal jest stal oraz kompozyty ceramiczne lub ich układy hybrydowe. Zdecydowanie zbyt małą uwagę poświęca się kompozytom polimerowym, które w przeciwieństwie do pancerzy stalowych oraz ceramicznych, cechują się mniejszym ciężarem właściwym, a co najważniejsze posiadają ogromne możliwości do modyfikacji. Udoskoleniu może podlegać zarówno osnowa jak i wzmocnienie kompozytu. Sam kompozyt może składać się z kilku rodzajów matrycy i/lub zbrojenia. W literaturze naukowej opisano wiele sposobów na ich modyfikacje, dodatkowo dla danego elementu składowego można zastosować kilka metod modyfikacji jednocześnie. To wszystko daje nam ogromną ilość układów kompozytowych, które określane są mianem hybrydowych. Niestety przegląd literaturowy wykazał brak publikacji naukowych zawierających kompleksowy przekrój badań modyfikacji osnowy oraz wzmocnienia kompozytów, a także zestawienia optymalnych układów kompozytowych, o zwiększonych właściwościach uderzeniowych i absorpcyjnych, dedykowanych w szczególności dla sektora zbrojeniowego. Sam przemysł bazuje głównie na dobrze sprawdzonych kompozytach na osnowie polimerowej zawierających

wiele warstw niemodyfikowanego wzmocnienia aramidowego. Dlatego niniejsza praca jest uzupełnieniem informacji na temat zastosowania hybrydowych kompozytów w przemyśle zbrojeniowym, a przede wszystkim opracowaniem nowoczesnych i innowacyjnych materiałów kompozytowych, o znacząco lepszych właściwościach użytkowych, niż dotychczas opisanych w literaturze.

1. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1.1. Hybrydowe kompozyty polimerowe dedykowane dla przemysłu zbrojeniowego

Wysokie wymagania jakie stawiane są przed nowoczesnymi pancerzami pojazdów oraz środkami ochrony osobistej żołnierzy sprawiają, że obecnie wykorzystywane niemodyfikowane kompozyty, zbrojone aramidowym wzmocnieniem, nie zapewniają dostatecznej ochrony przed uderzeniem pocisków. W celu sprostania oczekiwaniom nowoczesnego pola walki, przemysł zbrojeniowy przywiązuje co raz większą uwagę do badań i wykorzystania hybrydowych kompozytów polimerowych, a w dalszej części ich modyfikacji. Modyfikowane kompozyty hybrydowe są nową klasą materiałów kompozytowych. Definiuje się je jako materiały składające się jednocześnie z dwóch lub więcej rodzajów osnowy i/lub wzmocnienia, które po modyfikacji synergicznie zwiększają swoje właściwości użytkowe, w tym te pożądane przez przemysł zbrojeniowy. Dobrze zaprojektowany kompozyt hybrydowy wykorzystuje zalety poszczególnych składników, minimalizując wady wynikające z indywidualnego użytkowania tych składników. Dzięki temu materiał hybrydowy cechuje się wyższymi parametrami wytrzymałościowymi oraz udarnościowymi, zdolnością do absorpcji większej ilości energii uderzenia oraz poprawioną odpornością na penetrację pocisku. Przekłada się to z kolei na obniżenie częstości występowania uszkodzeń kompozytu tj.: delaminacji, pękania włókien oraz osnowy. Proces hybrydyzacji wiąże się ściśle z modyfikacją kompozytów (rys. 2.).



Rys. 2. Rodzaje i wpływ poszczególnych modyfikacji osnowy i wzmocnienia włóknistego na właściwości użytkowe kompozytów epoksydowych [1].

Ważną rolę w ulepszeniu matrycy polimerowej odgrywają napelniacze (w szczególności nano), które dodawane pojedynczo lub kilka rodzajów jednocześnie, wpływają na poprawę morfologii oraz zwiększenie powierzchni międzyfazowej. Efektywność działania zbrojenia można zwiększyć poprzez jej impregnację, funkcjonalizację oraz wzrost nanocząstek na jej powierzchni. Istotna jest również sama struktura i rodzaj wzmocnienia, ich orientowanie czyli ułożenie warstw zbrojenia względem siebie pod różnymi kątami, a także użyta ilość oraz splot włókien wzmocnienia.

1.2. Rodzaje stosowanych osnów

Powszechnie wiadome jest, że za wytrzymałość mechaniczną w tym właściwości udarowościowe kompozytów głównej mierze zależą od rodzaju użytego wzmocnienia/wzmocnień tych materiałów. Przy projektowaniu kompozytów balistycznych szczególną uwagę poświęca się na wybór zbrojenia, jednocześnie dobór osnowy traktowany jest jako kwestia drugorzędna, a nawet pomijana. Osnowa jako jeden z głównych składników kompozytów, nadaje kształt, sztywność oraz spoistość całego kompozytu. Jest spoiwem łączącym i utrzymującym wzmocnienie, a także zapewnia mu ochronę przed wpływem czynników zewnętrznego środowiska [2, 3]. W przypadku uderzenia osnowa odpowiedzialna jest za przenoszenie obciążenia na fazę wzmacniającą. Zapewnia również wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowe oraz zmniejsza ryzyko wystąpienia rozwarstwienia [4]. Ze względu na rodzaj materiału, osnowy dzieli się na trzy kategorie: metaliczne, ceramiczne i polimerowe (rys. 3).

Jako osnowy metaliczne wykorzystuje się stal, aluminium, żelazo, tytan, magnez i miedź oraz stopy żelaza, tytanu, niklu i kobaltu [5–7]. Charakteryzują się niepalnością, wysoką wytrzymałością mechaniczną i modułem, odpornością na ścieranie oraz zużycie, a także stabilnością pracy w wysokich temperaturach. Główną ich wadą jest wysoki koszt produkcji w tym formowania i obróbki. Ponadto posiadają duży ciężar właściwy w porównaniu do osnów polimerowych oraz w niektórych przypadkach są wrażliwe na korozję oraz degradację spowodowaną kwasami lub zasadami [8, 9]. Osnowy ceramiczne, wykonane z tlenku glinu, krzemu, cyrkonu, węgliku krzemu oraz boru, cechuje wyjątkowa odporność na korozję i niszczenie w wysokich temperaturach. Posiadają wysoką sztywność i wytrzymałość na ściskanie. Jednakże osnowy ceramiczne są kruche, a co za tym idzie są podatne na pękanie przy małych odkształceniach. W tym celu stosuje się cząsteczki, włókna lub tzw. whiskery (włókna

monokrystaliczne) jednego materiału ceramicznego, które zostają osadzone w osnowie wykonanej z innego materiału ceramicznego [2, 10–12].



Rys. 3. Rodzaje osnów wraz z przykładami (opracowanie własne).

W XXI wieku najchętniej i wszechstronnie stosowane są osnowy polimerowe. Stanowią one ogromną grupę materiałów polimerowych, ze względu na swoją różnorodność właściwości fizyko-chemicznych, które w sposób niejednoznaczny mogą wpływać na właściwości użytkowe zastosowanej osnowy polimerowej w hybrydowych materiałach kompozytowych. W zależności od wybranego tworzywa osnowa może być elastyczna lub sztywna, przeźroczysta lub posiadać dowolny kolor. Jednakże posiadają kilka cech wspólnych. Charakteryzują się niewielkim ciężarem właściwym, mają wysoką odporność na korozję/utlenianie, są doskonałymi izolatorami elektro-termicznymi. Odznaczają się niskimi kosztami produkcji, łatwością przetwarzania, a także metodami formowania oraz obróbki. Największą zaletę osnów polimerowych stanowi możliwość i prostota stosowania szerokiej gamy materiałów do ich modyfikacji [2, 13–15]. Dzięki temu otrzymywane są osnowy o pożądanych właściwościach użytkowych. Główną wadą polimerów jest ich palność, kumulacja ładunków elektrostatycznych, słabe ekranowanie fal elektro-magnetycznych, a w przypadku niektórych grup polimerów ograniczony lub niemożliwy recykling [16–19]. Ze względu na grupy tworzyw polimerowych, osnowy te dzielimy na: elastomerowe i plastomerowe. Wśród plastomerów

wyróżniamy termoplasty oraz duroplasty, a te z kolei dzielą się na chemo-, termo- oraz fotoutwardzalne.

W przemyśle zbrojeniowym, ze względu na swoje dobre właściwości mechaniczne, wykorzystuje się głównie polimery termoplastyczne (przeważnie poliamidy) oraz duroplastyczne (żywice epoksydowe). Do grupy balistycznych osnów termoplastycznych zaliczany jest: liniowy polietylen o niskiej gęstości (LLDPE), polipropylen (PP), poliamid (PA), polisulfon (PSU), poliwęglan (PC), Poliaryloeteroketony (PAEK). Osnowy duroplastyczne reprezentowane są przez żywice: epoksydowe, fenolowe, winyloestrowe [20–24]. Termoplasty to polimery o strukturze semiamorficznej lub semikrystalicznej, które pod wpływem podwyższonej temperatury (po przekroczeniu temperatury mięknięcia) przechodzą w stan plastyczny, a po ochłodzeniu powracają do formy stałej. Proces ten może być wielokrotnie powtarzany, co umożliwia ponowne przetwarzanie (recykling). Duroplasty to polimery zawierające nieprzereagowane grupy funkcyjne, które w wyniku nieodwracalnej reakcji chemicznej, zainicjowanej w sposób chemiczny, termiczny lub pod wpływem promieni UV, tworzą silne wiązania kowalencyjne między łańcuchami polimerów [14, 25–27]. Charakteryzują się dużą sztywnością, małą lepkością, niską temperaturą oraz kosztami przetwórstwa. Wykazują wysoką odporność na czynniki chemiczne oraz wysoką temperaturę, przy której zachowują stabilność właściwości mechanicznych. W porównaniu do termoplastów są one kruche, odznaczają się niższą udurowością oraz wytrzymałością mechaniczną, a także ograniczonymi możliwościami recyklingu [23, 28–30].

Spośród osnów termoplastycznych, poliamidy (głównie PA6 i PA66) oraz poliaryloeteroketony (w szczególności PEEK) cieszą się największą popularnością i są chętnie stosowane przez przemysł zbrojeniowy. Pod nazwą „poliamid” kryje się cała rodzina polimerów zawierająca w swych łańcuchach wiązania amidowe $-C(O)-NH-$. Charakterystyczne nazewnictwo tych alifatycznych polimerów, składające się ze skrótu oraz jednej lub dwóch cyfr, pochodzi od ilości substratów oraz liczby posiadanych przez nie atomów węgla. Dla przykładu PA6 powstający w wyniku polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktamów lub PA66 otrzymywany w reakcji polikondensacji kwasu adypinowego z 1,6-diaminoheksanem [31, 32]. Poliamidy cechuje wysoka udurowość, wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł Younga, a także odporność na zużycie i ścieranie. Dzięki odporności termicznej zachowują wysokie właściwości mechaniczne w szerokim zakresie temperatur. Niestety, wykazują podatność na warunki atmosferyczne tj. wysoka absorpcja wilgoci oraz degradacja

pod wpływem promieniowania UV [33, 34]. Jednakże właściwości użytkowe poliamidów można poprawić, stosując organiczne i nieorganiczne wypełniacze [35, 36].

Poliaryloeteroketony (PEAK) stanowią rodzinę wysokotemperaturowych semi-krystalicznych termoplastów zwanych inaczej tworzywami super inżynieryjnymi. Do tej grupy zaliczane są: polieteroketon (PEK), polieteroketonketon (PEKK) oraz polieteroeteroketon (PEEK). PEEK jest liniowym polimerem aromatycznym, składającym się z dwóch grup eterowych i ketonu, otrzymywanego głównie w reakcji polikondensacji 4,4-fluorobenzofenonu z solą diodową hydrochinonu [14, 37, 38]. Tworzywo to posiada wysoką wytrzymałość mechaniczną w tym udurowienie, niską gęstość ($1,31 \text{ g/cm}^3$), wyjątkową odporność na wysokie temperatury (powyżej 300°C), chemikalia oraz zużycie [39–41]. Dzięki swoim unikalnym właściwościom stosowany jest przez przemysł zbrojeniowy oraz lotniczy, a dzięki swojej nietoksyczności oraz biokompatybilności, PEEK znajduje zastosowanie w medycynie (implanty kostne). Główną wadą polieteroeteroketonu jest złożony i kosztowny proces produkcji oraz przetwarzania, co przekłada się na ograniczone możliwości aplikacyjne [37, 42, 43].

Z duroplastycznych tworzyw polimerowych, najchętniej wykorzystywaną osnową do celów zbrojeniowych są żywice epoksydowe. Najbardziej znany typ żywicy epoksydowej eter diglicydowy bisfenolu-A (DGEBA) powstaje w reakcji bisfenolu-A z epichlorohydryną w obecności wodorotlenku sodu. Z pozostałych klas epoksydów wyróżniamy jeszcze żywice: cykloalifatyczne, trój- i tetrak funkcyjne, a także nowolakowe [44]. Mogą występować w formie stałej pod postacią proszku, cieczy o niskiej lub wysokiej lepkości lub pasty. Fakt ten, umożliwia szerokie możliwości aplikacyjne osnów epoksydowych. Łatwość ich przetworstwa oraz formowania sprawia, że są chętnie stosowane zarówno przez przemysł (w tym zbrojeniowy) jak i badaczy, o czym świadczą liczne publikacje [45–56]. Nazwa tego polimeru pochodzi od zawartych w jego nieusieciowanych łańcuchach, funkcyjnych grup epoksydowych zwanych także oksiranowymi. Są to pierścienie składające się z dwóch atomów węgla i jednego atomu tlenu. Pod wpływem czynników katalitycznych (środków sieciujących) następuje otwarcie pierścienia epoksydowego, kondensacja i łączenie długich łańcuchów w trójprzestrzenną sieć polimerową. Pomimo, że w usieciowanym polimerze nie występują grupy epoksydowe, tworzywa te dalej określane są mianem epoksydów. Sieciowanie odbywa się za pomocą tzw. utwardzaczy: alifatycznych amin pierwszo, drugo oraz trzeciorzędowych, amin aromatycznych oraz bezwodników. Proces sieciowania jest ściśle związany z czasem, temperaturą oraz ciśnieniem w jakiej zachodzi reakcja. Podwyższenie temperatury katalizuje

proces utwardzania [57–59]. Żywice epoksydowe charakteryzują się sztywnością oraz niskim skurczem przy utwardzaniu. Odznaczają się bardzo dobrą odpornością chemiczną, termiczną oraz korozyjną. Są świetnymi izolatorami elektrycznymi zdolnymi również do pracy i wytrzymywania dużych zakresów temperaturowych od -50 do 120°C. Na uwagę zasługują również silne właściwości adhezyjne epoksydów, które mogą łączyć się trwale z większością materiałów np.: drewnem, tworzywami, metalami czy ceramiką. Wadą tych osnów jest ich palność, a także ich kruchość [60, 61]. Wady te można zniwelować dzięki modyfikacji osnowy sposób fizyczny, poprzez wprowadzenie napelnaczy. Unikalne właściwości żywicy epoksydowej sprawiają, że jest ona stosowana nie tylko w przemyśle zbrojeniowym ale również w motoryzacji, lotnictwie, budownictwie, a także w branży elektrotechnicznej i sportowej [62, 63].

Przy wytwarzaniu/ produkcji kompozytów ważne jest jego wcześniejsze zaprojektowanie. Sformułowanie to nie ogranicza się tylko do zamodelowania kształtu i zwymiarowania docelowego detalu ale przede wszystkim przemyślanego doboru osnowy, wzmocnienia oraz modyfikacji, a następnie wyboru metody formowania kompozytu. W przypadku duroplastów wybiera się osnowę o niskiej lepkości, dedykowaną do wytwarzania kompozytów. Jest to ważny parametr reologiczny ze względu na możliwość łatwej modyfikacji napelniaczami (proces ten zwiększa lepkość osnowy) oraz nadaje się do każdej metody formowania (w metodach próżniowych, w przypadku żywicy o dużej lepkości, może być problem z przesycaniem wzmocnienia). Kolejną kwestią jest szeroki wybór utwardzaczy, które mają znaczący wpływ na czas żelowania, a także właściwości osnowy po jej usieciowaniu. Ostatni warunek wiąże się z aspektami ekonomicznymi i jakościowymi. Wybrana osnowa powinna pochodzić od pewnego gwarantującego jakość i stabilność dostaw producenta znajdującego się w naszym regionie. Przekłada się to na niższe koszty transportu oraz ułatwia kontakt oraz ewentualne reklamacje. Mając na uwadze przedstawione powyższe wymagania, w niniejszej pracy doktorskiej jako osnowy zastosowano chemoutwardzalną żywicę epoksydową Epidian 624, produkt firmy Sarzyna Chemical Sp. z o.o. (dawniej Ciech Sarzyna S.A.). Jest to żywica na bazie eteru diglicydowego bisfenolu-A, do sieciowania której użyto utwardzacza Z1 będącego trietylenotetraaminą [64]. Epidian 624 jest uniwersalną żywicą dedykowaną do sporządzania kompozycji żywicznych z napelniaczami oraz laminatów, o liczbie epoksydowej 0,475-0,510 mol/100g oraz niskiej lepkości (600-800 mPas w 25°C). Utwardzacz Z1 został wybrany ze względu na jego niewielką ilość stosowania (12 lub 13 cz. wag.) oraz optymalny czas żelowania (40 min. w temperaturze pokojowej) oraz dobre właściwości utwardzonej

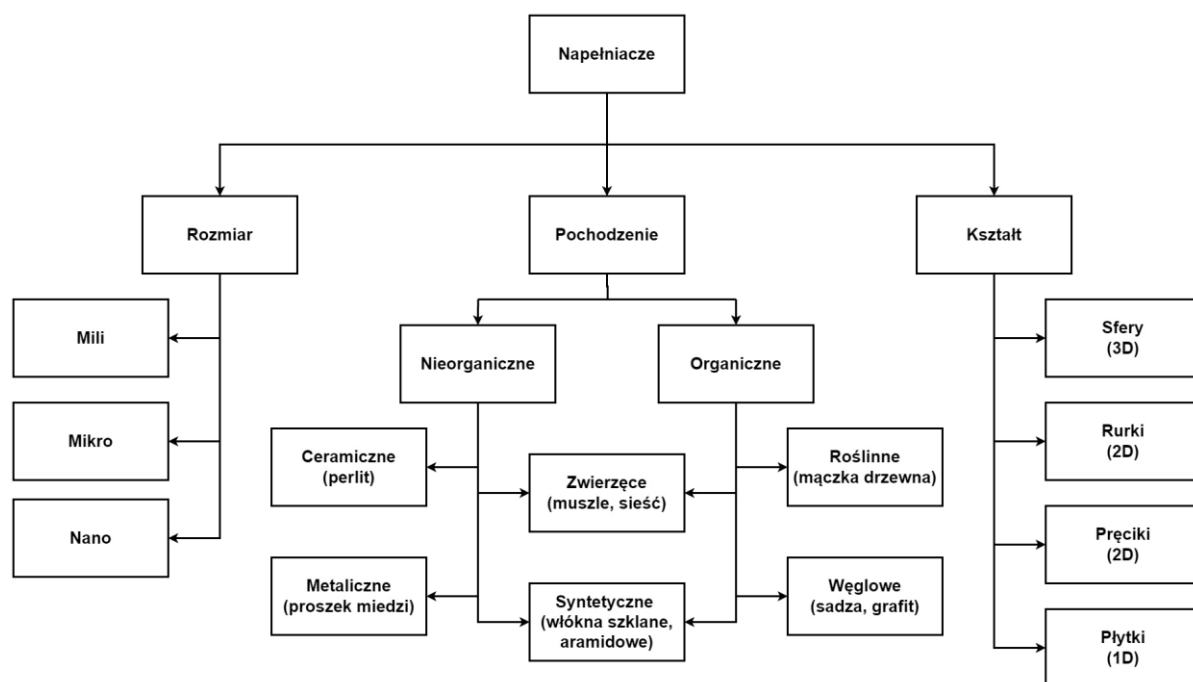
żywicy epoksydowej. Dla porównania, w przypadku sugerowanych przez producenta utwardzaczy IDA, U1 ilość stosowania utwardzacza wynosi kolejno 50 i 40 cz. wag., natomiast czas żelowania w temp. pokojowej trwa odpowiednio 46-50 min. oraz 38-42 min. Utwardzacze MTB i TFF nie były brane pod uwagę z powodu rozpoczynania przez nie sieciowania już w temperaturze 5°C [65–68].

1.3. Metody modyfikacji osnowy duroplastycznej

Ważnym etapem przy tworzeniu kompozytów o określonych właściwościach jest odpowiednia modyfikacja zarówno wzmocnienia jak i osnowy. Niska odporność na odkształcenia oraz kruchość duroplastycznych żywic wymusza konieczność ich modyfikacji, którą można wykonać w sposób chemiczny lub fizyczny zwany także mechanicznym. Modyfikacja chemiczna polega na zmianie struktury sztywnych łańcuchów polimerowych żywicy w bardziej elastyczne, zwiększeniu mas cząsteczkowych monomeru epoksydowego oraz zmniejszeniu gęstości jej usieciowania. Wykonuje się to poprzez funkcjonalizację czyli wprowadzenie nowych grup funkcyjnych lub szczepienie łańcuchami innych polimerów [69, 70]. Taką modyfikację przeprowadza się poprzez reakcję chemiczną, w reaktorze zawierającym nieusieciowaną żywicę oraz chemiczne modyfikatory. Otrzymywana jest zmodyfikowana osnowa, która może zostać poddana właściwemu sieciowaniu [71, 72]. Modyfikację chemiczną można także wykonać w czasie utwardzania osnowy, poprzez wcześniejsze mechaniczne rozprowadzenie modyfikatorów w żywicy lub użycie specjalnych utwardzaczy. Składają się one ze zmodyfikowanego czynnika sieciującego lub zawierają dodatkowo mieszaninę modyfikatorów, dobranych w taki sposób aby wpłynęły na poprawę konkretnych właściwości [73, 74]. Przykładami takich modyfikatorów chemicznych są reaktywne ciekłe kauczuki, a dokładnie akrylonitryl-butadien oraz polibutadieny zawierające funkcyjne grupy: hydroksylowe, izocyjanianowe, karboksylowe, epoksydowe oraz aminowe. Elastomerowe modyfikatory wpływają na zmniejszenie modułu Younga, dzięki temu osnowa staje się bardziej elastyczna [75, 76]. Dla poprawy właściwości mechanicznych oraz nadania nowych właściwości np. niepalności, stosuje się rozgałęzione polisiloksany oraz związki organiczne lub rozgałęzione polimery zawierające chlor, glin, fosfor oraz azot np.: 10-tlenek 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfafenantrenu (DOPO) [71, 77, 78].

Modyfikacja fizyczna sprowadza się głównie do zdyspergowania napełniaczy w osnowie. Wykonuje się to za pomocą różnego typu mieszań. Napełniacze, których podział przedstawiono na rysunku 5, są to sypkie materiały stałe, których cząsteczki mogą przyjmować kształty sferyczne, płytkowe, pręcików oraz rurek, o rozmiarach mili, mikro a nawet

nanometrycznych. W przypadku napelniaczy o rozmiarach nano (nanonapelniaczy), dzieli się je pod względem ilości wymiarów nano (grubość, szerokość, wysokość) posiadanych przez napelniacz. Wyróżnia się nanonapelniacze o: jednym wymiarze nano 1D-płytkowe (bentonit), dwóch wymiarach nano 2D-liniowe (nanorurki węglowe) oraz trzech wymiarach nano 3D-sferyczne (krzemionka), zwane również „zerowymiarowymi” [79]. Możemy je rozróżniać ze względu na organiczne i nieorganiczne pochodzenie. Do grupy napelniaczy organicznych zaliczamy materiały wykonane z tworzyw polimerowych (np.; cięte włókna węglowe, aramidowe), węglowe (sadza, grafit, nanorurki węglowe), a także pochodzenia roślinnego (mączka drzewna, włókna konopi) oraz zwierzęcego (wełna, pióra, sierść zwierząt), określane mianem bionapelniaczy. Napelniacze nieorganiczne dzielimy na metaliczne (proszki i druty metali ich tlenków), ceramiczne (krzemionka, bentonit, włókna bazaltowe), a także pochodzenia zwierzęcego (sproszkowane muszle, kości i skorupy jaj) [80–83].



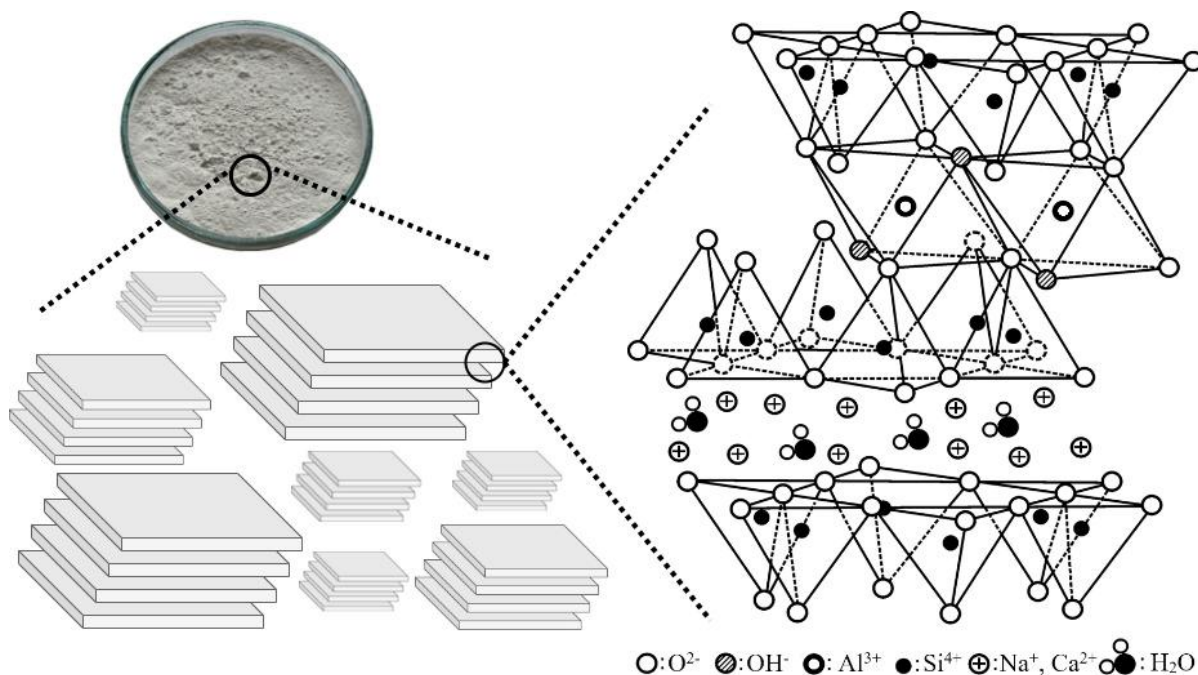
Rys. 4. Podział napelniaczy stosowanych w kompozytach polimerowych.

Powszechnie wiadome jest, że dodatek napelniaczy do osnowy zmniejsza jej skurcz, zapewnia lepsze rozprzewadzenie ciepła oraz stabilność wymiarową detalu, a także poprawia jego ogólne właściwości mechaniczne. Jednakże napelniacze stosuje się w celu nadania nowych unikalnych cech, do których należą: właściwości przewodzące, niepalniące oraz biocydowe. Przewodność kompozytów uzyskuje się poprzez wprowadzenie napelniaczy metalicznych i węglowych. Kwestię ich palności niweluje się za pomocą antypirenów, natomiast nanocząstki srebra hamują rozwój drobnoustrojów. Podczas modyfikacji osnowy

napelniaaczami, kluczowa jest świadomość, że zarówno ilość, wielkość jak i rodzaj mają znaczący wpływ na finalne właściwości użytkowe kompozytu. Zbyt mała ilość napelniaacza może być nie wystarczająca do poprawy ich właściwości. Z kolei zbyt duża ilość modyfikatora może doprowadzić do pogorszenia wytrzymałości mechanicznej detalu. Czasami ten drugi przypadek jest celowo stosowany w przemyśle, kiedy to ważne są kwestie ekonomiczne, a właściwości mechaniczne nie mają większego znaczenia. Wtedy do napelnienia osnowy stosuje się tani napelniaacz (wypełniacz), który pozwala obniżyć koszty produkcji.

Dla poprawy właściwości mechanicznych osnowy żywicznej, głównie wykorzystuje się zarówno niemodyfikowane jak i modyfikowane wersje napelniaaczy nieorganicznych pochodzenia mineralnego tj.: krzemionka, bentonit oraz perlit. Napelniaacze krzemionkowe są najbardziej znaną i rozpowszechnioną grupą dodatków mineralnych występujących w przyrodzie pod postacią piasku oraz kwarcu [84]. Krzemionka zwana inaczej ditlenkiem krzemu (SiO_2) jest to sferyczny, nieorganiczny, hydrofilowy materiał, występujący w postaci amorficznej stałej. Cząsteczki krzemionki przyjmują postać tetraedru, w środku którego znajduje się atom krzemu otoczony czterema atomami tlenu [85]. Amorficzny charakter nanostruktur krzemionkowych spowodowany jest nieregularnym rozłożeniem tetraedrów tworzących te struktury. Swoją hydrofilowość zawdzięczają znajdującym się na ich powierzchni grupom $-\text{OH}$, które z kolei umożliwiają łatwą funkcjonalizację i hybrydyzację z innymi materiałami [86]. Do modyfikacji osnów w tym polimerowych wykorzystuje się dwa rodzaje nanokrzemionki płomieniową i koloidalną. Pierwsza z nich powstaje w reakcji hydrolizy płomieniowej tetrachlorku krzemu (SiCl_4). Krzemionka koloidalna otrzymywana jest metodą Stöbera polegającą na hydrolizie i kondensacji ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) w warunkach zasadowych. Zaletą tej metody jest kontrolowane otrzymywanie cząstek o danym rozmiarze i niewielkim rozrzucie wymiarowym, które posiadają mniejszą skłonność do agregacji niż krzemionka płomieniowa. Jednakże koszt produkcji krzemionki płomieniowej jest niższy w porównaniu do koloidalnej [87–89]. Nanokrzemionka charakteryzuje się dużym polem powierzchni właściwej, niskim współczynnikiem załamania światła, stabilnością chemiczną, termiczną oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną. Modyfikacja osnowy polimerowej nanokrzemionką, wpływa na poprawę jej właściwości mechanicznych, termicznych i dielektrycznych. Zwiększa jej odporność na ścieranie, uderzenia oraz korozję [87, 90–92]. Ze względu na swoje właściwości, niewielką wagę, łatwą dostępność i niskie koszty uzyskania, krzemionka (w tym nano) jest szeroko i chętnie stosowana jako napelniaacz w przemyśle farbiarskim, lotniczym, automotive, budownictwie oraz biomedycynie [93–97].

Oprócz krzemionki równie popularnym i powszechnie stosowanym wypełniaczem jest bentonit- skała ilasta składająca się w większości (ponad 70%) z montmorylonitu [98]. Bentonit ma budowę warstwową (rys. 5.). Pojedyncza warstwa składa się z pojedynczego arkusza, złożonego z oktaedrów zawierających w swych centrach kationy glinu (Al^{3+}), a na swych wierzchołkach aniony tlenu (O^{2-}) oraz hydroksylowe (OH^-). Arkusz ten znajduje się między dwoma arkuszami zbudowanymi z tetraedrów, w centrum których znajduje się kation krzemu (Si^{4+}), a na wierzchołkach aniony tlenu (O^{2-}).



Rys. 5. Struktura bentonitu (opracowanie własne na podstawie rysunku z [99]).

Arkusze te związane są ze sobą wiązaniami kationowo-tlenowymi oraz Van der Waalsa. Poszczególne warstwy, składające się z arkuszy glinowo-krzemowych, oddzielone są od siebie pośrednią warstwą złożoną z cząstek wody oraz kationów wymiennych Na^+ , Ca^{2+} lub Mg^{2+} , które swoim dodatnim ładunkiem kompensują ujemny ładunek arkuszy krzemianowych [100–102]. Bentonit jako wypełniacz jest powszechnie występującym, tanim w produkcji, nietoksycznym dla środowiska oraz ludzi materiałem. Do jego zalet należy duża powierzchnia właściwa, stabilność mechaniczna i termiczna, a także zdolność do wymiany kationów. Ponadto posiada zdolność do pęcznienia pod wpływem wody oraz wykazuje właściwości tiksotropowe, plastyczne, adhezyjne oraz smarne [103–105]. Modyfikacje bentonitu można wykonać przy pomocy obróbki termicznej, mechanicznej, kwasowej, a przede wszystkim wymiany kationów nieorganicznych z obszarów międzywarstwowych, na kationy organicznych związków powierzchniowoczynnych. Reakcje modyfikacji zmieniają

właściwości powierzchniowe i strukturalne bentonitu. W wyniku funkcjonalizacji następuje zmiana hydrofilowego charakteru warstw krzemianowych na organofilowy. Ponadto długie, rozgałęzione łańcuchy organicznych modyfikatorów (czwartorzędowe jony amoniowe) zwiększają odstęp między warstwami. Dzięki temu ułatwiona jest dyspersja napełniacza w ośrodku polimerowym, umożliwiając łańcuchom polimerowym penetrację przestrzeni międzywarstwowej bentonitu [106–108]. Zarówno niemodyfikowany jak modyfikowany bentonit wykorzystywany jest na szeroką skalę przez sektor chemiczny (napełniacze, dodatki reologiczne), środowiskowo-rolniczy (sorbenty, materiały filtracyjne), farmaceutyczny (nośniki leków, składniki kosmetyków) [104, 109, 110].

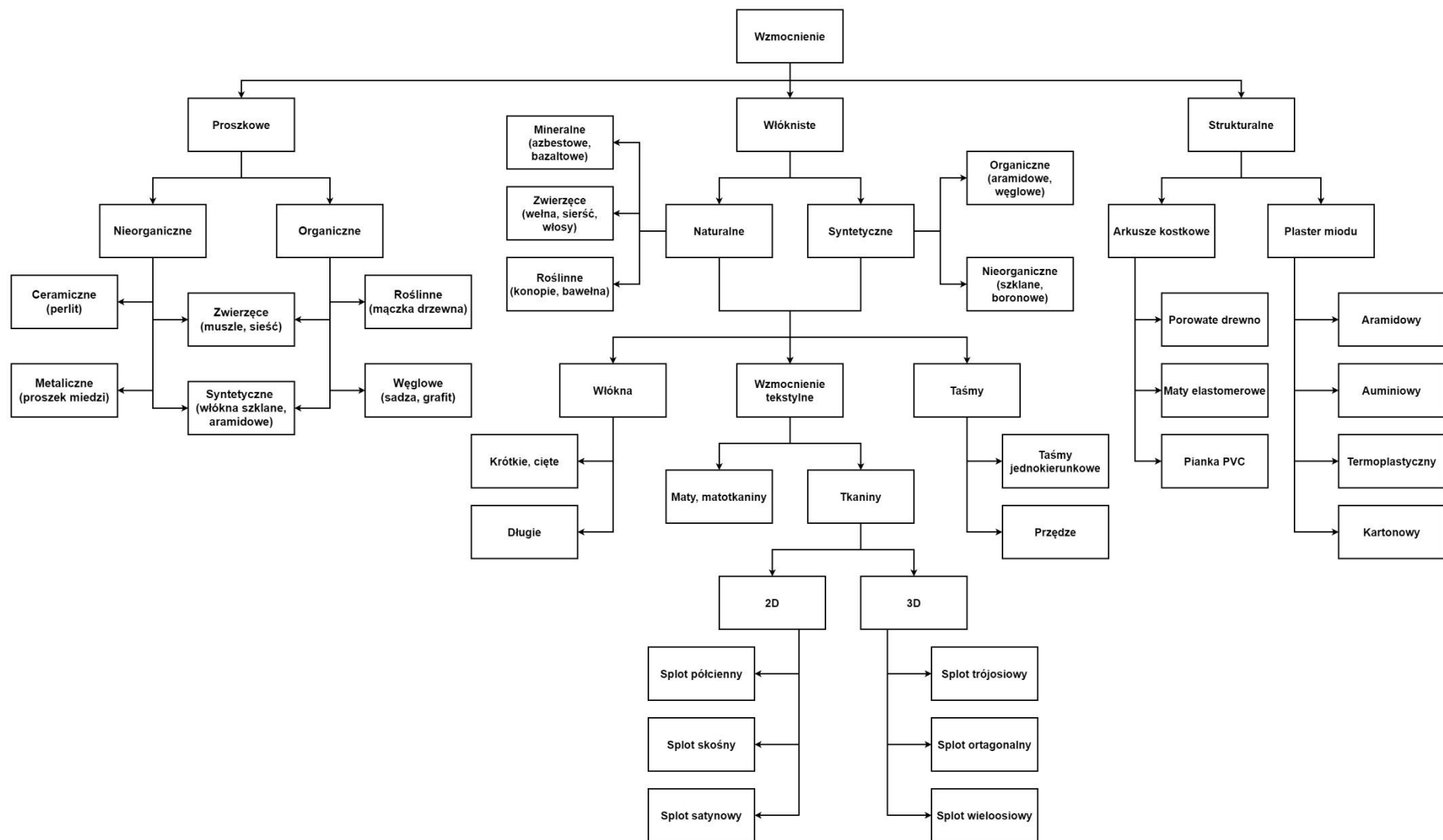
Najbardziej znane napełniacze mineralne takie jak kreda, talk oraz wcześniej wspomniane krzemionka oraz bentonit zostały wielokrotnie przebadane i opisane, a ich właściwości oraz wpływ na kompozyty polimerowe udokumentowany w licznych publikacjach naukowych. Warto zauważyć, że ta grupa minerałów jest bardzo liczna i jeszcze wiele minerałów, nie zostało wyczerpująco przebadanych pod kątem ich właściwości aplikacyjnych. Dobrym przykładem jest perlit, dla którego istnieje ograniczona ilość badań dotycząca wykorzystania go jako napełniacza w kompozytach polimerowych [111, 112]. Nieliczne publikacje z ostatnich lat donoszą o stosowaniu go jako uniepalniacza w kompozytach epoksydowych [113–115]. Perlit jest amorficznym, szklistym materiałem wulkanicznym o barwie szaroczarnej. Powstał w wyniku erupcji wulkanicznych, podczas krzepnięcia magmy w środowisku wodnym. Składa się głównie z dwutlenku krzemu (IV) (SiO_2) oraz tlenku glinu (III) (Al_2O_3) odpowiednio w ilości 65-75% oraz 10-18% wagowych. Na pozostałą część składają się niewielkie ilości tlenków: potasu (K_2O), sodu (Na_2O), wapnia (CaO), magnezu (MgO), żelaza (Fe_2O_3), tytanu (TiO_2), a także wody związanej (2-5% wag.) [116–118]. Podstawowa modyfikacja tego materiału polega na jego zmieleniu i ekspandowaniu. W wyniku obróbki termicznej w temperaturze 700-1200°C, woda zamknięta w strukturze minerału przechodzi w stan gazowy, generując ciśnienie zdolne do rozsadzenia perlitu na drobniejsze kawałki o wymiarach od kilku mikrometrów do kilku milimetrów. W ten sposób otrzymuje się perlit ekspandowany o nieregularnej porowatej powierzchni, którego objętość jest aż do 20 krotnie większa, w porównaniu do postaci pierwotnej [119–121]. Przekłada się to na zmniejszenie gęstości objętościowej, której wartość waha się w przedziale od 32 do 150 kg/m³ [122]. Oprócz wysokiej porowatości perlit posiada niskie przewodnictwo cieplne (0,045-0,059 W/mK), doskonałe właściwości dźwiękochłonne (ok. 18 dB przy 125Hz) oraz odporność na wysokie temperatury (850-900°C) przy zachowaniu dużej wytrzymałości mechanicznej [123–125]. Jest to lekki,

niedrogi w uzyskaniu materiał, który znalazł głównie zastosowanie w inżynierii lądowej: w budownictwie jako materiał izolacyjny, w drogownictwie jako składnik asfaltu czy barier dźwiękochłonnych. Wykorzystywany jest także w rolnictwie, ochronie środowiska oraz przemyśle tekstylnym, a w przemyśle tworzyw polimerowych zyskuje uznanie jako nowy potencjalny napełniacz [113, 116, 126, 127]. Opisane powyżej właściwości poszczególnych napełniaczy mineralnych stwarzają możliwość skutecznego wykorzystania ich jako napełniaczy do osnów kompozytów, w celu poprawy ich właściwości uderzeniowych, w tym absorpcji energii uderzenia.

1.4. Rodzaje stosowanego wzmocnienia

Szeroko opisane w literaturze wzmocnienie jest drugim głównym, równie ważnym co osnowa, elementem składającym się na kompozyt polimerowy. W głównej mierze od zatopionego w osnowie wzmocnienia, zależy wytrzymałość mechaniczna kompozytu, które odpowiada za przyjmowanie i przenoszenie obciążeń zewnętrznych w tym energii kinetycznej uderzenia. Hamuje propagację pęknięć osnowy. Zmniejsza skurcz oraz rozszerzalność cieplną, dzięki temu kompozyt jest mniej wrażliwy na zmiany temperatury. Same wzmocnienia stanowią ogromną grupę materiałów różniącą się od siebie pochodzeniem, kształtem, strukturą, formą aplikacyjną, a przede wszystkim różnią się właściwościami mechanicznymi i termicznymi, które mają kluczowy wpływ na parametry użytkowe docelowego materiału. Dlatego ważne jest dokonanie właściwego i optymalnego wyboru wzmocnienia, w trakcie projektowania kompozytu do ściśle określonych zastosowań. Ze względu na różnorodność dostępnego wzmocnienia, jego podział i klasyfikacja nie jest łatwym zadaniem. Na rysunku 6 zaproponowano podział wzmocnienia pod względem formy aplikacyjnej oraz pochodzenia morfologicznego materiałów z przykładami.

Wzmocnienie ze względu na budowę dzielimy na: proszkowe, włókniste oraz strukturalne. Pierwszą z wymienionych grup stanowią sproszkowane materiały pochodzenia nieorganicznego (proszki metali, skał) oraz organicznego (zmielone części roślin, grafit) określane mianem napełniaczy, służących do modyfikacji osnowy, które zostały szerzej opisane w rozdziale 1.3. Kolejną równie obszerną grupą wzmocnień są włókna pochodzenia naturalnego (konopne, bazaltowe) oraz syntetycznego (aramidowe, szklane), które stosowane są pod postacią włókien ciętych, długich, taśm oraz przędz, a także materiałów tekstylnych obejmujących maty, matotkaniny oraz tkaniny dwu- (2D) i trójwymiarowe (3D).



Rys. 6. Podział wzmocnienia stosowanego w kompozytach polimerowych.

Tkaniny dwuwymiarowe są powszechnie stosowane jako wzmocnienie kompozytów. Ich właściwości zależą nie tylko od włókna, z którego są wykonane, ale także od splotu. Istnieją trzy podstawowe sploty: płócienny, skośny i satynowy. Płócienny charakteryzuje się symetrią, trwałością i tendencją do fałdowania. Nici wątku i osnowy przechodzą naprzemiennie nad i pod sobą [128]. Natomiast splot skośny jest gładki, dobrze się kształtuje oraz posiada najlepsze właściwości wytrzymałościowe. Każda nić wątku przechodzi pod i nad nitką(ami) osnowy, tworząc charakterystyczny skośny wzór. W splocie satynowym nitki osnowy unoszą się ponad nitki wątku, co nadaje tkaninie gładką powierzchnię i łatwość układania [129–131]. Spośród wyżej wymienionych typów, splot skośny wykazuje najwyższą wytrzymałość na zginanie, rozciąganie i ścinanie [132, 133]. Cavallaro wykazał, że zastosowanie i odpowiednie ułożenie tkanin o różnym splocie (płócienny i skośny jako warstwa zewnętrzna oraz satynowy jako warstwa wewnętrzna) może zwiększyć ich wytrzymałość i zdolność pochłaniania energii w porównaniu z laminatami zawierającymi tkaniny jednego rodzaju [134].

W odróżnieniu od tkanin 2D, tkaniny 3D posiadają dodatkową nić (wiązanie) w kierunku osi z, czyli grubości. Charakteryzują się sztywnością i wytrzymałością w kierunkach x, y i z; lepszą integralnością strukturalną i przenoszeniem naprężeń pomiędzy warstwami. W porównaniu do kompozytów wzmocnionych tkaninami 2D, kompozyty wzmocnione tkaninami 3D wykazują wyższą udarność, wytrzymałość na zginanie, wytrzymałość na ściskanie i pękanie międzywarstwowe. Po uderzeniu pochłaniają i rozpraszają dwukrotnie więcej energii. W przeciwieństwie do tkanin 2D obszar uszkodzeń jest niewielki, a rozwarstwienia praktycznie nie występują [133, 135–138]. Wśród tkanin 3D wyróżnia się kilka rodzajów struktur (splotów), z których najpopularniejsze i najczęściej stosowane są struktury ortogonalne, stosowane jako wzmocnienie w kompozytach o podwyższonej wytrzymałości mechanicznej. Ze względu na prostą mikrostrukturę, dużą sztywność, wytrzymałość we wszystkich kierunkach, niski koszt oraz wydajną produkcję, tkaniny 3D są chętnie stosowane w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, a zwłaszcza zbrojeniowym, gdzie układy hybrydy tkanin 2D/3D wykorzystuje się jako wzmocnienie w kamizelkach kuloodpornych [1, 130, 131, 139].

Na potrzeby przemysłu obronnego, wcześniej wspomniane tkaniny tkane są z włókien określanych mianem wysokowydajnych (Tab.1). Do tej grupy zaliczają się włókna: szklane typu E i S, węglowe, ceramiczne (bazaltowe) oraz polimerowe (p-aramidy, UHMWPE i poliestry aromatyczne). Wspólną cechą tych włókien jest to, że ich wytrzymałość na

rozciąganie i moduł Younga rośnie wraz ze zmniejszaniem się ich średnicy, kosztem malejącego wydłużenia przy zerwaniu [129, 135, 140, 141].

Tab. 1. Zestawienie właściwości mechanicznych wybranych włókien wysokowydajnych [1, 142, 143].

Włókno	Gęstość [g/cm³]	Wytrzymałość na rozciąganie [GPa]	Moduł Younga [GPa]	Wydłużenie przy rozciąganiu [%]
szklane E	2,63	3,5	68,5	4,0
szklane S	2,48	4,4	90,0	5,7
Węglowe (Celton)	1,80	4,0	230,0	1,8
p-aramidowe (Kevlar 149)	1,47	3,5	179,0	1,6
m-aramidowe (Nomex)	1,40	0,7	17,0	22,0
UHMWPE (Dyneema SK76)	0,97	3,6	116,0	3,8
Zylon AS	1,54	5,8	180,0	3,5
Zylon HM	1,56	5,8	270,0	2,5
Vectran	1,47	3,2	91,0	3,0
M5	1,70	5,8	310,0	1,4
borowe	2,64	3,5-4,2	420,0-450,0	3,7
Węgliku krzemu	2,80	4,0	420,0	0,6
tlenku glinu III (Nextel)	2,50	1,7	152,0	2,0
bazaltowe	2,75	3,0-4,0	80,0-110,0	2,85

Najpopularniejszym spośród włókien wysokowydajnych jest włókno p-aramidowe, które nieodłącznie od kilkudziesięciu lat wiąże się ściśle z przemysłem zbrojeniowym. Włókna p-aramidowe posiadają dużą wytrzymałość na rozciąganie w kierunku wzdłużnym oraz odporność na ścieranie. Cechują się niską gęstością, wysokim modułem, a także zdolnością do pochłaniania energii uderzenia w postaci odkształcenia plastycznego [144–147]. Odznaczają się również znakomitą stabilnością termiczną, zachowując swoje właściwości w szerokim

przedziale temperatur od -196°C do 427°C . Z wad włókien aramidowych należy wymienić wrażliwość na promieniowanie UV, a także słabą odporność na ściskanie [129, 145, 148]. Ponadto włókna aramidowe mają gładką i chemicznie nieaktywną powierzchnię, wynikającą z wysokiej orientacji łańcuchów molekularnych. Skutkuje to słabą adhezją międzyfazową do matryc polimerowych. W celu poprawy aktywności oraz adhezji włókien, poddaje się je modyfikacjom chemicznym oraz fizycznym: obróbka cieplna, plazmowa, polimeryzacja, osadzanie jonów oraz chemiczne trawienie i utlenianie [149].

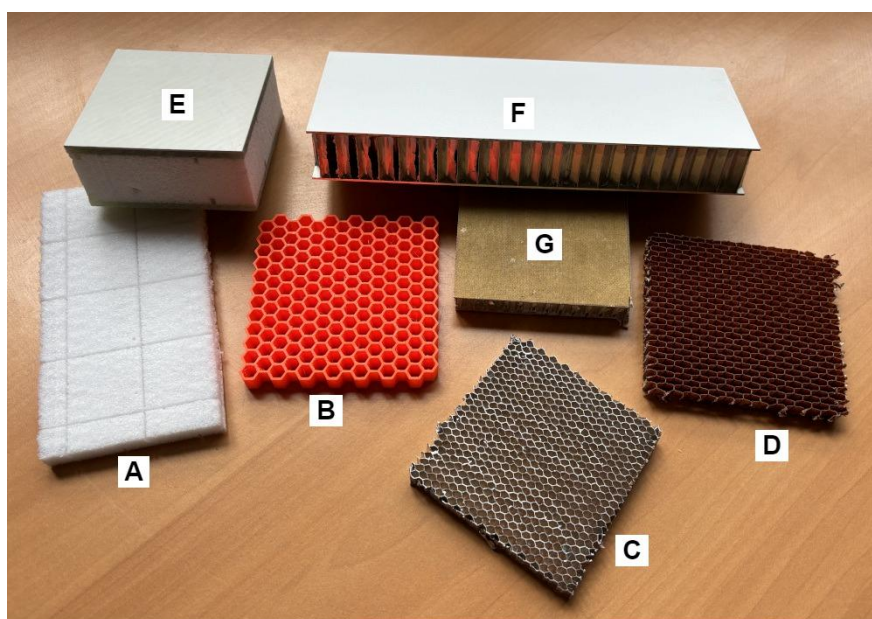
Włókna polietylenu o ultrawysokiej masie cząsteczkowej (UHMWPE) podobnie jak aramidowe, posiadają doskonałe właściwości mechaniczne, które są kluczowe dla przemysłu zbrojeniowego. Włókna te posiadają niską gęstość ($0,97\text{ g/cm}^3$), wykazują wysoki moduł oraz wytrzymałość na rozciąganie [150, 151]. Posiadają wysoką odporność na uderzenia, zużycie, tarcie oraz chemikalia. Dodatkowo wykazują niską absorpcję wilgoci [152, 153]. Niestety włókna UHMWPE mają niską temperaturę topnienia, która utrudnia możliwości aplikacyjne. Wysoki stopień krystaliczności oraz brak polarnych grup funkcyjnych sprawia, że włókna te posiadają niską energię powierzchniową. Przekłada się to na słabą adhezję międzyfazową między włóknem a osnową. Wymusza to na włóknach UHMWPE modyfikacje ich powierzchni przed ich zastosowaniem jako wzmocnienia w kompozytach [154, 155].

W przemyśle zbrojeniowym włókna szklane stosowane są ze względu na korzystny stosunek dobrych właściwości do niskiej ceny. Odznaczają się dobrymi, stabilnymi zarówno w niskich i wysokich temperaturach, właściwościami mechanicznymi. Ponadto włókna szklane cechują się dobrą odpornością na uderzenia, ogień oraz niską absorpcją wilgoci. Jednakże wykazują wrażliwość na alkalia, kwas fosforowy, posiadają niski moduł oraz małą odporność zmęczeniową [129, 156–158].

Obecnie włókna bazaltowe przeżywają swój renesans. W czasie drugiej wojny światowej prace nad włóknami bazaltowymi do zastosowań militarnych, prowadziły zarówno USA oraz Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich. W latach siedemdziesiątych XX wieku w USA zainteresowanie bazaltem spadło na rzecz włókien szklanych oraz aramidowych [159, 160]. W ostatnich latach powstało wiele prac opisujących możliwość stosowania bazaltu w lekkich pancerzach czy włazach przeciwybuchowych. Zainteresowanie naukowców tym materiałem wynika z jego unikalnych właściwości. Włókna bazaltowe są nietoksyczne oraz stabilnie chemicznie. Posiadają dobre właściwości mechaniczne, wytrzymałość na rozciąganie, która zawiera się w przedziale 3-4 GPa, a moduł Younga 80-110 GPa. Maksymalna temperatura użytkowa włókien bazaltowych wynosi 1255°C . Niestety włókna te odznaczają się kruchością.

Podczas badań ściskających lub uderowych łatwo dochodzi do ich pęknięcia [143, 144, 161]. Włókna bazaltowe charakteryzują się lepszymi właściwościami niż włókna szklane, a także są tańsze od węglowych, co stawia je w roli potencjalnego zamiennika [162–164].

Ostatnią grupę wzmocnień stanowią wzmocnienia strukturalne reprezentowane przez struktury „plastra miodu” oraz arkusze kostkowe (rys. 7). Pierwszy typ materiału najczęściej złożony jest z heksagonalnych komórek, które niejako połączone ze sobą tworzą cały arkusz. „Oczka” komórek mogą przyjmować kształty trójkątów, kwadratów czy prostokątów, a nawet ośmiokątów. Arkusze „plastra miodu”, o różnych grubościach, najczęściej wykonane są z aluminium lub papieru aramidowego. Spotyka się także struktury wykonane z termoplastów oraz kartonu. Drugim typem są porowate arkusze wykonane z PVC lub PUR, a także elastomerowe maty, posiadające charakterystyczne nacięcia na materiale wyglądem przypominające tabliczki czekolady. Są to kanały ułatwiające rozprowadzanie i przesączanie wzmocnienia osnową. Ponadto taki zabieg poprawia adhezję międzywarstwową i zmniejsza ryzyko propagacji pęknięć w kompozycie.



Rys. 7. Przykłady wzmocnień strukturalnych (A–D) oraz zawierające je kompozyty (E–G). A- porowata struktura kostkowa PUR, B- termoplastyczna (ABS), C- aluminiowa, D- aramidowa struktura „plastra miodu”. E- kompozyt wzmocniony strukturą kostkową PUR, F i G- kompozyty wzmocnione aluminiową strukturą „plastra miodu” [165].

Do głównych zalet wzmocnień strukturalnych, zwanych również materiałami rdzeniowymi, zalicza się zmniejszenie wagi i kosztów produkcji kompozytu, zwiększenie sztywności oraz nadanie odpowiedniej grubości finalnemu detalowi. W przemyśle zbrojeniowym wykorzystuje się głównie struktury plastra miodu wykonane z aluminium oraz

w mniejszym stopniu z aramidu. Jednakże rdzenie wykonane z tych materiałów mają niską odporność na ściskanie oraz ścinanie co przy skoncentrowanym uderzeniu prowadzi do ugięcia i zniszczenia struktury [166]. Natomiast tworzywa termoplastyczne wskazywane są jako alternatywny materiał do produkcji struktur „plastra miodu”. Do ich zalet należy zaliczyć niską gęstość, wysoką tolerancję na uszkodzenia, możliwość recyklingu, łatwość formowania oraz modyfikacji, dzięki której można poprawić właściwości mechaniczne oraz zwiększyć elastyczność materiału [167–169]. Na etapie projektowania kompozytów balistycznych, szczególnie dobrym kierunkiem jest wytwarzanie struktur „plastra miodu” za pomocą technik przyrostowych. Dzięki drukowi 3D możliwe jest stosunkowo tanie oraz szybkie wytworzenie struktur wykonanych z różnych polimerów i ich modyfikacji, o różnej geometrii, wielkości komórek, grubości ścianek lub gęstości zadruku [170, 171]. W krótkim czasie możliwe jest otrzymanie dużej ilości materiału badawczego (próbek). Umożliwia to przeprowadzenie szerokiej analizy wpływu różnych czynników (materiałowych, konstrukcyjnych) oraz parametrów (druku) na właściwości mechaniczne otrzymanych struktur oraz wybranie optymalnego wariantu.

1.5. Metody modyfikacji wzmocnienia

Na poprawę właściwości użytkowych polimerowych materiałów kompozytowych zasadniczo wpływa modyfikacja ich wzmocnienia. W głównej mierze temat ten dotyczy wzmocnień włóknistych, a dokładnie tworzących je włókien. Kluczowym aspektem jest stopień adhezji, fizyko-chemicznego wiązania międzypfazowego pomiędzy włóknami materiału wzmacniającego, a łańcuchami polimerowymi osnowy. Z reguły powierzchnia włókien, głównie syntetycznych ale nie tylko, jest gładka oraz pozbawiona reaktywnych grup funkcyjnych. Powoduje to słabe wiązanie międzypfazowe, zmniejsza odporność kompozytu na delaminację oraz propagację uszkodzeń zarówno osnowy jak i wzmocnienia. Precyzując modyfikacja wzmocnienia włóknistego polega na przekształceniu powierzchni tworzących je włókien. W celu zwiększenia chropowatości i aktywności chemicznej wspomnianych powierzchni stosuje się metody chemiczne, fizyczne, biologiczne, impregnacyjne, a także ich kombinacje [172, 173]. Do metod chemicznych zaliczamy m. in: trawienie za pomocą silnych kwasów i zasad, fluorowanie, szczepienie chemiczne (akrylonitrylu) oraz silanowanie [160, 174, 175]. W wyniku obróbki chemicznej wytrawiana powierzchnia staje się chropowata. Powstają także reaktywne grupy funkcyjne, zdolne do tworzenia wiązań kowalencyjnych z cząsteczkami osnowy [152, 176]. Jednakże chemiczna obróbka może prowadzić do uszkodzenia rdzeni włókien, co znacząco pogorsza właściwości mechaniczne. Ponadto metody

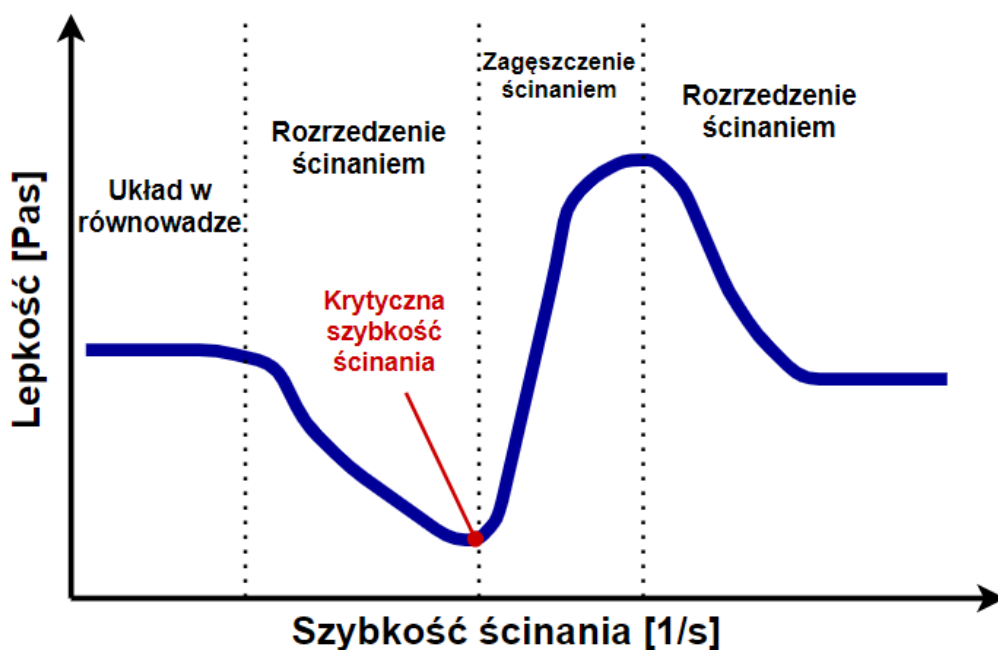
te są kosztowne oraz mają potencjalnie negatywny wpływ na środowisko, ponieważ wykorzystywane są niebezpieczne i toksyczne odczynniki, które wraz z produktami ubocznymi, należy odseparować od zmodyfikowanego wzmocnienia, a następnie zutylizować [177, 178]. Metody fizyczne są mniej skomplikowane technologicznie i bardziej przyjazne dla środowiska. Obejmują one obróbkę powierzchni za pomocą plazmy, lasera, promieniowania ultrafioletowego oraz gamma. Do wad metod fizycznych zalicza się duże zużycie energii elektrycznej oraz małą efektywność, ze względu na „zbyt płytką” modyfikację powierzchni [173, 179–181]. Biologiczne sposoby obróbki są dedykowane dla włókien pochodzenia naturalnego. Modyfikacji powierzchni włókna dokonuje się przy pomocy grzybów bakterii oraz enzymów [173]. Ostatnią grupą są metody impregnacyjne do których zaliczamy: wzrost na włóknach, powlekanie środkami poprawiającymi adhezję oraz impregnacja płynami nienewtonowskimi. Pierwsza z nich polega na wzroście nanostruktur na powierzchni włókien. Nanostruktury mogą występować w postaci sfer (ZnO , TiO_2 , SiO_2), płytek (grafen, bentonit) oraz włókien/drucików (rurki węglowe, ZnO) [130, 182, 183]. Kolejną metodą zwiększenia adhezji między wzmocnieniem a osnową, jest powlekanie włóknistego wzmocnienia promotorami adhezji, do których możemy zaliczyć lateks, wodorozcieńczalny poliuretan oraz glikol polietylenowy. Jest to prosta metoda, nie wymagająca specjalistycznej aparatury oraz wymagających warunków przetwarzania. Charakteryzuje się wysoką wydajnością oraz krótkim czasem wykonania [172, 184, 185].

Grupa płynów nienewtonowskich obejmująca ciecze i żele zagęszczane ścinaniem jest nietypową i szczególnie ważną grupą modyfikatorów dla przemysłu zbrojeniowego. Od pozostałych metod modyfikacji odróżnia je fakt, że głównym powodem ich stosowania nie jest zwiększenie interakcji międzyfazowej, a poprawa właściwości udarowości całego materiału kompozytowego [186, 187]. Ze względu na swoje właściwości absorpcji energii, które są istotne przy projektowaniu kompozytu balistycznego, zostały one szerzej opisane w podrozdziałach 1.5.1. oraz 1.5.2.

1.5.1. Ciecze zagęszczane ścinaniem

Płyny/ ciecze zagęszczane ścinaniem (ang. *shear thickening fluids*) określane skrótem STF, są to koloidalne dyspersje składające się z cząstek fazy zdyspergowanej i ośrodka dyspersyjnego. Pierwszą fazę stanowi przeważnie nanokrzemionka (o wielkości cząstek 100–750 nm), węglan wapnia, a także skrobia ziemniaczana, natomiast fazą dyspergującą zazwyczaj jest glikol polietylenowy, polipropylenowy oraz woda [188–190]. Unikalną właściwością tych cieczy jest wzrost lepkości układu (zagęszczania) pod wpływem wzrastającego naprężenia

ścinającego (szybkości ścinania), który został przedstawiony na rysunku 8. W początkowej fazie ścinania układ zachowuje się jak ciecz newtonowska. Gwałtowny wzrost lepkości następuje po przekroczeniu krytycznej szybkości ścinania ($\dot{\gamma}_{cr}$). Jest to parametr charakterystyczny dla danego układu STF, której wartość zależy od rodzaju, ilości oraz wielkości cząstek fazy zdyspergowanej [135, 191, 192].



Rys. 8. Wykres poglądowy przedstawiający zmianę lepkości STF w funkcji szybkości ścinania [193].

Mechanizm cieczy zagęszczanych ścinaniem nie został całkowicie wyjaśniony. Jednakże powstało kilka teorii tłumaczących to zjawisko. Pierwszą z nich jest teoria porządku i nieporządku opierająca się na badaniach przeprowadzonych przez Hoffmana w latach 70-tych XX wieku [194, 195]. Tłumaczy ona, że w stanie równowagi cząsteczki w ośrodku dyspersyjnym znajdują się w luźnym, losowym położeniu. Przy niskiej szybkości ścinania, następuje uporządkowanie cząsteczek w warstwowe struktury, co wpływa na rozrzedzenie i zmniejszenie lepkości układu. Przy wyższej szybkości ścinania, następuje zniszczenie uporządkowanej struktury cząsteczek. Prowadzi, to z kolei do powstania nieuporządkowanej struktury oraz gwałtownego wzrostu lepkości układu. Kolejną jest teoria hydroklastów zaproponowana przez Brady'ego i Bossisa. Przy bardzo małej szybkości ścinania cząsteczki znajdują się w stanie równowagi, za sprawą dominujących w układzie ruchów Browna. Wraz z dalszym ścinaniem następuje organizacja cząsteczek w warstwy i spadek lepkości. Przy odpowiedniej wartości naprężenia ścinającego dochodzi do tworzenia mikrostruktur - hydroklastów, powiązanych siłami hydrodynamicznymi. Powstałe w ten sposób, chwilowe

agregaty, charakteryzują się małą masą, nieregularnym kształtem, a swoim zachowaniem przypominają ciało stałe [196, 197]. Z kolei Brown i Jaeger opisali zjawisko zagęszczenia przy ścinaniu jako wynik dylatacji objętościowej, które literaturze zostało określone mianem teorii dylatacji. Warunki brzegowe wpływają na ograniczenie dylatacji objętościowej podczas przepływu ścinającego cząsteczek, co ostatecznie prowadzi do powstawania w układzie naprężeń wewnętrznych. Na znajdujące się w układzie cząsteczki działają siły przeciwstawne oraz równe, które stykając się z sobą, dają możliwość wystąpienia sił tarcia. Efektem jest gwałtowny wzrost lepkości całego układu przy zastosowaniu dużej szybkości ścinania [135, 198]. Znaczenie roli sił tarcia zostało potwierdzone w modelu reologii kontaktowej opracowanej przez zespół Seto [199]. Eksperymentalnie wykazano, że gdy odległość pomiędzy cząsteczkami zmniejszy się do pewnej wartości granicznej, to siły tarcia stają główną siłą napędową mechanizmu zagęszczania. Ta unikatowa właściwość STF budzi co raz szersze zainteresowanie badaczy jak i przemysłu zbrojeniowego, upatrując w niej sposób na poprawę właściwości udarowościowych pancerzy. W literaturze opisano impregnacje włókien cieczami zagęszczanymi ścinaniem oraz wpływ tej modyfikacji na rozpraszanie energii. Ávila i in. [200] wykazali, że obecność STF na włóknach spowodowała zwiększenie tarcia pomiędzy przędzami wzmocnienia. Następową absorpcja wyzwolonej przez pocisk energii, która rozłożyła się na większą powierzchnię pancerza. Dochodziło także do wyraźnej deformacji pocisków użytych do przeprowadzenia badania. Ponadto obecność cieczy zagęszczanych ścinaniem umożliwiła zmniejszenie liczby warstw, z których składałby się pancerz balistyczny, co bezpośrednio przełożyło się na zmniejszenie jego wagi oraz grubości. Ciecze zagęszczane ścinaniem dzięki swoim właściwościom, oprócz przemysłu obronnego znajdują zastosowanie w takich dziedzinach jak sport, budownictwo oraz motoryzacja [197].

1.5.2. Żele zagęszczane ścinaniem

Identyczne właściwości co STF wykazują żele zagęszczane ścinaniem (ang. *shear thickening gels*). Są to lepkie, wielkocząsteczkowe struktury polimerowe, których właściwości reologiczne (moduł zachowawczy, moduł sprężystości, granica plastyczności, lepkość) wzrastają pod wpływem zewnętrznych sił ścinających, ściskających oraz napięciowych. Ten nietypowy lepkosprężysty materiał wraz ze wzrostem szybkości ścinania, zmienia swój stan z lepkiego w gumowaty, a następnie w stan szklisty. Po usunięciu obciążenia mechanicznego STG powraca do pierwotnego lepkiego stanu [187, 201]. Podstawowymi składnikami STG są kwas borowy oraz olej silikonowy, najczęściej dimetylosilikonowy (DMS) i polidimetylosiloksan (PDMS). W reakcji w temperaturze ponad 200°C, tworzą one

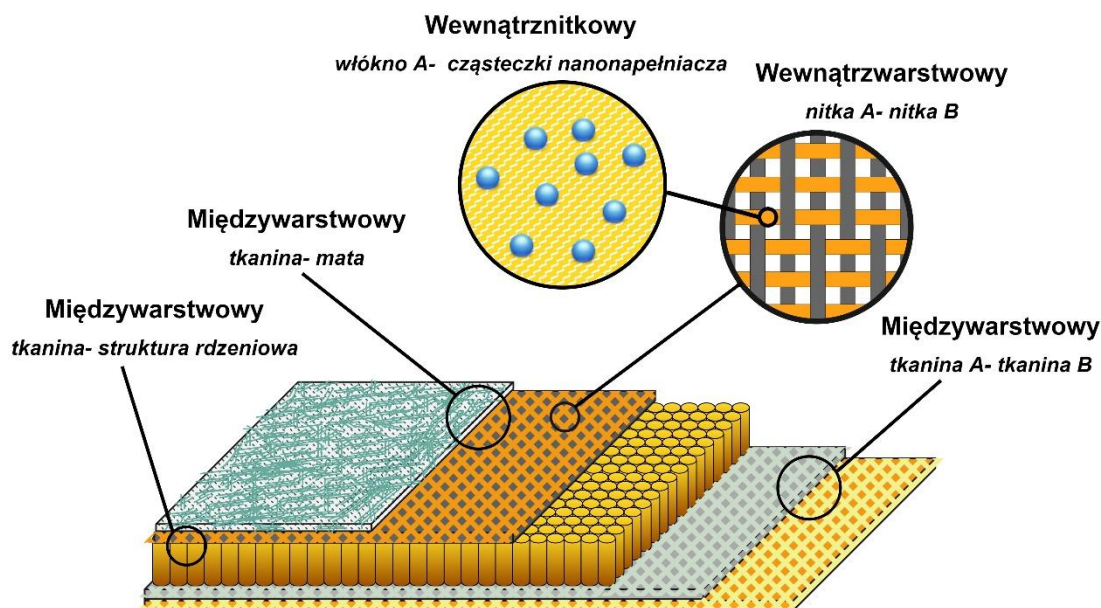
kopolimerową matrycę posiadającą charakterystyczne boro-tlenowe wiązania krzyżowe B-O. Do wulkanizacji matrycy stosuje się nadtlenek benzoilu (BPO) [202, 203]. Przy wytwarzaniu STG stosuje się dodatek nanonapełniaczy: nanokrzemionki, polimetakrylanu metylu, magnetycznych cząstek karbonylowego żelaza, włókien oraz nanorurek węglowych. W ten sposób uzyskuje się wielofunkcyjne STG o poprawionych właściwościach magnetyczno-mechanicznych lub elektromechanicznych [187]. Mechanizm zagęszczania żeli można przedstawić za pomocą dwóch teorii: skupisk cząsteczek i wiązań krzyżowych. Pierwsza z wymienionych zakłada, że STG składa się ze skupisk cząsteczek, które wraz z stopniowym wzrostem częstotliwości ścinania układu, zaczynają się ze sobą ocierać (powstają siły tarcia). Gdy krytyczna szybkość ścinania zostaje osiągnięta, jednostki w układzie tworzą połączone lub skorelowane skupiska cząsteczek, tym samym utrudniając ruch innych drobin. Powoduje to intensyfikację tarcia między cząsteczkami. Siły tarcia stają się główną siłą napędową mechanizmu zagęszczania układu [204, 205]. Druga teoria zakłada, że między atomami tlenu, a atomami boru powstaje, poprzez współdzielenie elektronów, odwracalne wiązanie krzyżowe (B-O). Przy niewielkiej szybkości ścinania układu, następuje rozplątanie łańcuchów molekularnych i pękanie części wiązań B-O. Układ wówczas posiada właściwości plastyczne. Przy dalszym wzroście siły ścinającej układ przechodzi ze stanu lepkiego w stan wysokoelastyczny, wykazując właściwości elastyczne. Wiązanie B-O ulega jednoczesnemu pękaniu i tworzeniu czyli reorganizacji, która skutkuje poplątaniem łańcuchów i zwiększeniu sztywności układu. Gdy krytyczna szybkość ścinania zostanie osiągnięta, następuje druga transformacja fazowa. Układ przechodzi z wysokoelastycznego w stan szklisty [204, 206–208]. Na tym etapie następuje tylko formowanie się wiązań B-O.

Podobnie jak w przypadku STF, żele zagęszczane ścinaniem wykazują zastosowanie w zbrojeniowym do produkcji elementów ochrony osobistej żołnierzy (kamizelki, hełmy) oraz lekkich osłon lub pancerzy pojazdów. Ponadto mogą być stosowane w automotive, kolejnictwie, budownictwie oraz sektorze sportowym.

1.5.3. Hybrydyzacja wzmocnienia jako metoda modyfikacji

Poruszając temat kompozytów hybrydowych należy ponownie podkreślić, że proces hybrydyzacji, czyli jednoczesnego stosowania kilku rodzajów osnowy i/ lub wzmocnienia jest modyfikacją. Ta zasada działa, także w przeciwną stronę. Opisane w poprzednich podrozdziałach sposoby modyfikacji, wykorzystane przy produkcji kompozytu, tworzą zasadniczo materiał hybrydowy. Hybrydyzacja wzmocnienia jako metoda jej modyfikacji (rys. 9.) polega na zastosowaniu kilku lub wszystkich rodzajów wzmocnienia włóknistego np.:

tkaniny, maty, rovingu, tkaniny 3D, dodatkowo wykonanych z odmiennych rodzajów włókna. Taki typ hybrydyzacji nazywany jest międzywarstwowym (*ang. interlayer*), do którego zalicza się także łączenie wzmocnień włóknistych i rdzeniowych np.: syntetyczne lub metaliczne struktury typu plaster miodu, porowate struktury ceramiczne lub wykonane z poliuretanów. Przykładem hybrydyzacji międzywarstwowej jest także stosowanie wzmocnień tkaninowych posiadających różne sploty np.: płócienny i skośny. Wpływ takiej hybrydyzacji został opisany w podrozdziale 1.4.

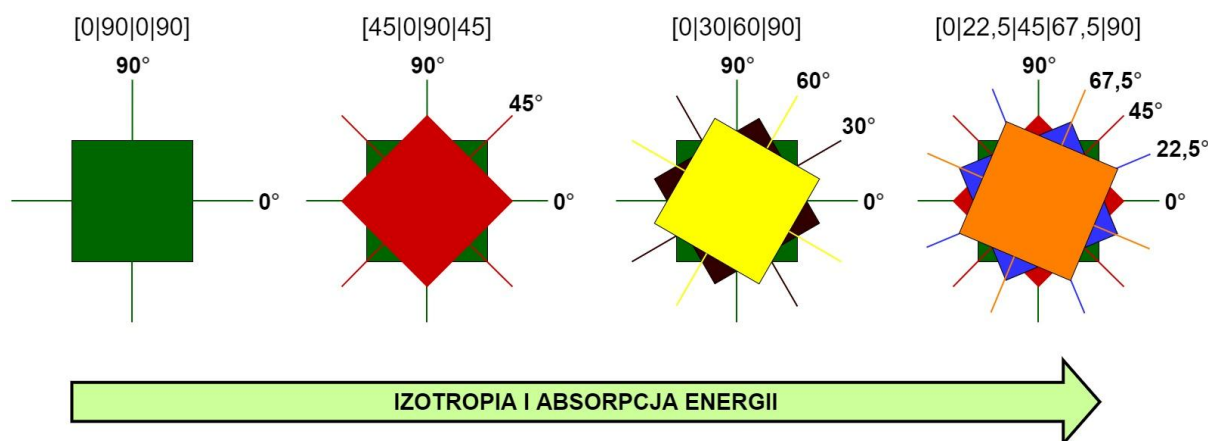


Rys. 9. Rodzaje hybrydyzacji wzmocnienia jako metody modyfikacji kompozytów [164].

W przypadku gdy w obrębie jednej warstwy wzmocnienia występują dwa materiały (tkanina, w której przędza wątku i osnowy stanowi dwa różne włókna) mamy do czynienia z hybrydyzacją typu wewnętrzwarsztwowego (*ang. intralayer*). Rozumując dalej przędza może składać się z kilku rodzajów włókien lub włókien tego samego rodzaju pokrytych nanonapełniaczem lub obu możliwości jednocześnie. Jest to przykład hybrydyzacji typu wnątrznitkowego lub wnątrzprzędzowego (*ang. intrayarn*) [128, 164, 209–212].

Interesującym przykładem hybrydyzacji międzywarstwowej jest orientowanie wzmocnienia tzn. ułożenie warstw zbrojenia (tkaniny) pod różnymi konkretnymi kątami. Orientowanie odgrywa istotną rolę w pochłanianiu energii uderzenia. W przypadku tkanin jednokierunkowych podczas uderzenia energia rozkłada się pomiędzy włóknami wzdłuż osi 0° . Kiedy nakładamy kolejną warstwę prostopadłe do pierwszej, energia rozkłada się wzdłuż osi 0° i 90° . Ślad po uderzeniu przypomina czworoboczną piramidę. Dodając więcej warstw pod różnymi kątami, całe wzmocnienie staje się coraz bardziej izotropowe. Energia rozkłada się

wzdłuż większej ilości osi, a kształt po uderzeniu przypomina stożek [135, 213, 214]. Rysunek 10 ilustruje cztery sposoby orientowania warstw zbrojenia. Wzrost izotropii wzmocnienia obserwuje się po dodaniu kolejnej warstwy i zmianie kąta orientacji. Energia uderzenia rozkłada się na szesnaście kierunków dla układu $[0/22,5/45/67,5/90]$ i tylko na cztery kierunki dla układu $[0/90/0/90]$.



Rys. 10. Rodzaje orientowania warstw zbrojenia i ich wpływ na zdolność absorpcji energii [193].

Jak wspomniano wcześniej, przekłada się to na zdolność kompozytu do pochłaniania energii. Naukowcy wykazali, że orientowanie warstw umożliwia absorpcję od około 11% do 20% większej energii uderzenia. Przy orientowaniu warstw zaleca się, aby kąty pomiędzy osiami były równe i jak największe. W przypadku kompozytów składających się z dwóch, trzech lub czterech warstw tkaniny, odpowiednio kąty $(0^\circ, 45^\circ)$, $(0^\circ, 30^\circ, 60^\circ)$ i $(0^\circ, 22,5^\circ, 45^\circ, 67,5^\circ)$ są używane sekwencyjnie. Przy kolejnych warstwach postępuje się analogicznie, powtarzając kilkakrotnie zadaną sekwencję [129, 132, 193, 214–216].

1.6. Techniki wytwarzania kompozytów hybrydowych

Ostatnim etapem projektowania kompozytu, po doborze osnów oraz wzmocnienia, a także ich modyfikatorów, jest wybór metody jego wytwarzania. Obecnie w przemyśle stosuje się kilkanaście metod produkcji kompozytów polimerowych. Głównym czynnikiem zawężającym wachlarz możliwości jest typ osnowy, kolejnymi zaś kształt detalu (rura, profil) oraz finalne przeznaczenie. Dla osnów duroplastycznych, a dokładnie żywicznych istnieje większy wybór metod produkcyjnych, niż dla termoplastów. Wiąże się to bezpośrednio z morfologią oraz właściwościami żywic, łatwiejszymi i tańszymi procesami ich przetwórstwa oraz formowania [217]. Zawężając temat wyłącznie do technik wytwarzania kompozytów na osnowie żywicznej, możemy podzielić je na metody formowania typu otwartego oraz zamkniętego. W pierwszej

grupie, kompozyty wykonuje się w otwartej formie, na której następuje przesączenie wzmocnienia przez osnowę (laminowanie) i jej utwardzenie pod wpływem oddziaływania powietrza. Ze względu na niski koszt i małą wydajność techniki stosuje się głównie do wytwarzania prototypów oraz krótkich serii produkcyjnych. Wśród metod otwartych wyróżniamy: laminowanie ręczne, natryskiwanie oraz nawijanie na walec [60]. W laminowaniu ręcznym przesączenie wzmocnienia osnową następuje za pomocą pędzla lub wałka [218, 219]. W przypadku techniki natryskiwania, do nakładania żywicy używa się specjalnego pistoletu, w którym następuje łączenie żywicy z utwardzaczem. Ponadto pistolet może natryskiwać jednocześnie osnowę i dodatkowe wzmocnienie w postaci ciętych włókien. Nałożoną warstwę dociska się za pomocą wałka [220, 221]. W nawijaniu na walec, wzmocnienie w postaci rovingu przechodzi przez wannę z żywicą, a następnie nawijane jest na obracającą się walcowatą formę. Ta metoda dedykowana jest do produkcji cylindrycznych detali takich jak kolumny, rury, zbiorniki, a nawet obudowy silników rakietowych. Laminaty produkowane przy użyciu tego procesu mają dodatkowe korzyści, takie jak duża wytrzymałość w stosunku do wagi oraz kontrola z jednorodnym wyrównaniem włókien [222, 223].

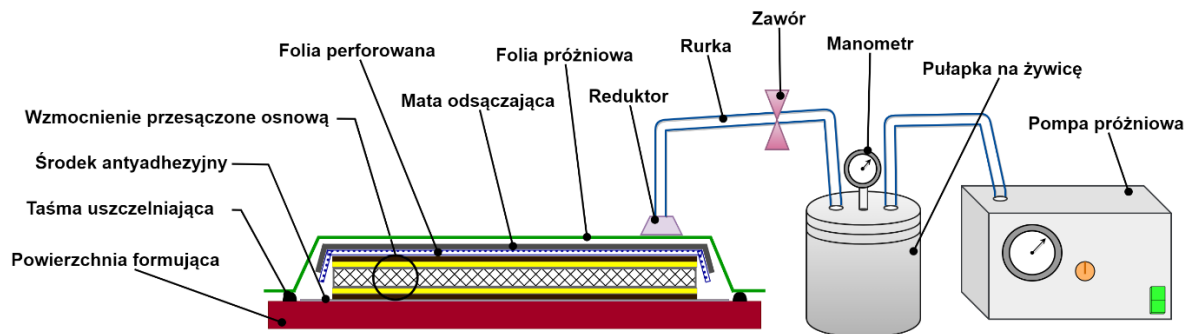
W metodach zamkniętego formowania, proces przesączenia wzmocnienia i utwardzania osnowy odbywa się wewnątrz dwuczęściowej formy (stempel i matryca) lub w worku. Formowanie typu zamkniętego wykonuje się zazwyczaj w warunkach podwyższonego (nadciśnienie) lub obniżonego (próżnia) ciśnienia, a także wysokiej temperatury. Metody te wymagają specjalnych urządzeń, są one bardziej kosztowne i zaawansowane technologicznie w porównaniu do technik formowania otwartego. Jednakże formowanie jest bardziej zautomatyzowane i wydajne, dlatego stosowane jest do seryjnej produkcji detali. Do technik formowania zamkniętego zaliczamy: prasowanie (*ang. resin powder molding- RPM*), pultruzję, metodę autoklawową, formowanie wtryskowe żywicy (*ang. resin transfer molding- RTM*), reaktywne formowanie wtryskowe (*ang. reaction injection molding-RIM*), metodę worka próżniowego (*ang. vacuum bag molding- VBM*) oraz infuzję próżniową żywicy (*ang. vacuum infusion process- VIP*) [60, 224]. Prasowanie jest jedną z najprostszych technik formowania zamkniętego. Żywica w formie proszku, znajdująca się między warstwami wzmocnienia umieszczana jest między nagrzanymi płytami formującymi prasy. Proces utwardzania odbywa się przez określony czas, w podwyższonej temperaturze przy zadanej sile zwarcia płyt [225]. Metoda przeciągania włókna nazywana także pultruzją, wykorzystywana jest do produkcji profili kompozytowych o dowolnej długości i różnych kształtach przekroju. Włókna po kąpieli w basenie z żywicą, trafiają do dysz kalibrująco- kształtujących, następnie do systemu

grzewczego, gdzie osnowa ulega polimeryzacji. Profil jest odciągany przez zespół przenośników i cięty na gotowe detale [226, 227]. Do produkcji lekkich, wysokojakościowych elementów, o wysokim udziale wzmocnienia, wykorzystuje się metody autoklawowe. Formę wraz z umieszczonymi na jej powierzchni warstwami wzmocnienia przesączonej osnową, szczelnie opakuje się w worek próżniowy. Następnie tak przygotowany układ podłącza się do przewodów próżniowych, a następnie umieszcza się w autoklawie. Za sprawą podciśnienia i nadciśnienia, następuje konsolidacja warstw wzmocnienia oraz odprowadzenie nadmiaru żywicy. Podwyższona temperatura powoduje utwardzenie osnowy [228]. Techniki ciśnieniowego wtrysku żywicy do form w skrócie RTM, stanowią grupę poszczególnych metod różniących się od siebie sposobem podawania żywicy, miejscem łączenia jej z utwardzaczem, rodzajem i wielkością stosowanego nadciśnienia/podciśnienia oraz maszyn/ aparatury wykorzystywanych w tym procesie [229]. Do metod RTM stosuje się wtryskarki lub podłączonych do formy zespołu sprężarek lub pomp. Pod wpływem wysokiego ciśnienia następuje wtrysk osnowy do szczelnie zamkniętej formy zawierającej wyłącznie wzmocnienie. Wtryskiwana może być gotowa kompozycja utwardzacza z żywicą, albo ich łączenie może odbywać się bezpośrednio w formie, po zadozowaniu przez osobne kanały [224, 230]. Wariant ten określany jest mianem reaktywnego wtrysku (RIM) i stosowany jest przy żywicach oraz piankach poliuretanowych [231, 232]. W przypadku lekkiego wtrysku ciśnieniowego (LRTM) żywica wraz z utwardzaczem wtłaczana jest do formy pod wpływem ciśnienia. Na przeciwległym końcu wytwarzane jest podciśnienie, które usprawnia przesączenie wzmocnienia przez osnowę oraz odprowadzenie jego nadmiaru. W technikach RTM formy mogą być ogrzewane w celu usprawnienia przepływu żywicy i przyspieszenia jej sieciowania [60, 233]. W niniejszej pracy do wytwarzania kompozytów stosowano głównie metodę worka próżniowego oraz infuzji żywicy, które z tego względu zostały opisane szerzej w podrozdziałach 1.6.1. oraz 1.6.2.

1.6.1. Metoda worka próżniowego

Wytwarzanie kompozytów za pomocą techniki worka próżniowego stanowi hybrydę metod otwartych oraz zamkniętych i została przedstawiona na rysunku 11. Na pokrytą środkiem antyadhezyjnym otwartą formę, metodą ręczną lub natryskową nakładane jest wzmocnienie i osnowa. Następnie na całej powierzchni prepregu nakładana jest perforowana folia rozdzielcza, na którą z kolei umieszcza się jedną lub dwie warstwy maty odsączającej. Całość okrywana jest workiem próżniowym, który zostaje przytwierdzony przy pomocy uszczelniacza (taśma butylowa) do otwartej formy. Od worka odchodzi rurka, wyposażona w zawór,

połączona z pułapką (opcjonalnie), a następnie z pompą próżniową. Wytworzona w układzie próżnia usuwa uwięzione w prepregu powietrze, co niweluje powstawanie defektów strukturalnych. Nadmiar żywicy jest absorbowany przez maty odsączające, dzięki temu możliwe jest otrzymanie kompozytów o wysokiej zawartości wzmocnienia.



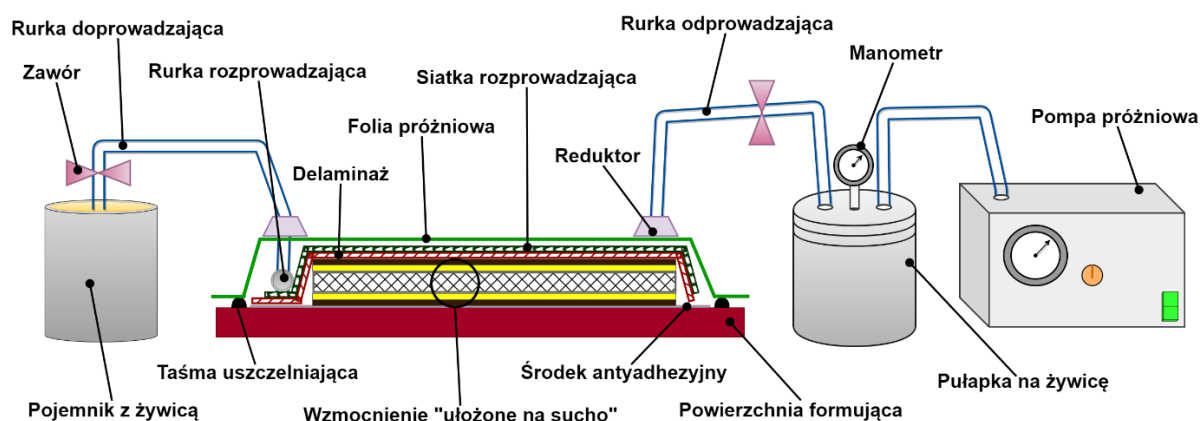
Rys. 11. Układ do wytwarzania kompozytów metodą worka próżniowego (opracowanie własne).

Próżnia kompresuje warstwy wzmocnienia i zapobiega przemieszczaniu się ich podczas utwardzania. Zapewnia lepsze zwilżanie wzmocnienia przez osnowę oraz adhezję międzywarstwową [234–237]. Technika ta doskonale sprawdza się do produkcji kompozytów hybrydowych zawierających struktury rdzeniowe, modyfikowane wzmocnienie tkaninowe czy osnowę. Jest ona bezpieczna dla zdrowia pracowników, ponieważ worek próżniowy stanowi barierę dla emisji lotnych związków powstających w czasie utwardzania osnowy. Do wad tej metody należy zaliczyć odpad poprodukcyjny w postaci taśm, foli, worka i mat, których nie można ponownie wykorzystać. Dla żywic chemoutwardzalnych występuje ograniczony czas procesu. Przy dużych wymagających detalach może nastąpić utwardzenie układu zanim zostanie poddany działaniu próżni. W przypadku żywic termoutwardzalnych problem ten nie występuje. Dodatkowo może pojawić się problem z uszczelnieniem układu podczas wykonywania skomplikowanych kształtów. Dlatego technika ta powinna być wykonywana przez wykwalifikowanych i doświadczonych pracowników [234, 238, 239].

1.6.2. Metoda infuzji próżniowej

Proces infuzji próżniowej (*ang. vacuum infusion process- VIP*), częściej nazywany w literaturze anglojęzycznej jako wtrysk żywicy wspomagany próżniowo (*ang. vacuum-assisted resin transfer molding- VARTM*), razem z metodą worka próżniowego są technikami zamkniętymi nie wymagających zaawansowanych oraz kosztownych maszyn jak autoklawy i wtryskarki [240]. Zestaw do infuzji przedstawiono na rysunku 12. Na powierzchnię formującą, pokrytą środkiem antyadhezyjnym, układane jest wyłącznie wzmocnienie tzw. „na

sucho”, na które nakłada się kolejno: delaminaz (folia perforowana, tkanina PP) i siatkę rozprowadzającą. Na zdeklarowanych końcach układu umieszczone są rurki. Na wejściu znajduje się rurka doprowadzająca z przytwierdzoną prostopadle do niej spiralną rurką rozprowadzającą. Na wyjściu znajduje się rurka odprowadzająca połączona kolejno z pułapką (obligatoryjnie) i pompą próżniową. Na rurkach montowane są zaworki, które odpowiadają za sterowanie procesem infuzji (wytworzeniem próżni, przepływem żywicy, utrzymaniem próżni).



Rys. 12. Układ do wytwarzania kompozytów metodą próżniowej infuzji żywicy (opracowanie własne).

Całość zostaje okryta workiem próżniowym, przytwierdzonym przy pomocy uszczelniacza do formy. Koniec rurki doprowadzającej z zamkniętym zaworem, umieszcza się w pojemniku z żywicą [241, 242]. Następnie po włączeniu pompy próżniowej wytwarzana jest próżnia i sprawdzana jest szczelność układu. Jest to kluczowe, ponieważ w przypadku nieszczelności, w trakcie procesu następuje zapowietrzenie układu i zamknięcie powietrza w strukturze kompozytu. Po osiągnięciu przez układ próżni, zostaje otwarty zawór na rurce doprowadzającej. Żywica zasysana przez próżnię, zaczyna płynąć przez cały układ w kierunku rurki odprowadzającej, przesączając warstwy wzmocnienia. Siatka sprawia, że żywica rozprowadzana jest na całej powierzchni laminatu. Szybkością przepływu można sterować za pomocą zaworów. Nadmiar żywicy trafia do rurki odprowadzającej, a następnie do pułapki. W końcowym etapie zamykany jest zawór na wejściu, zapobiegając zassaniu powietrza, następnie po określonym czasie zamykany jest zawór na wyjściu, w celu utrzymania próżni w układzie do końca procesu utwardzania [243, 244]. Jest to, „czysta” technika, za pomocą, której można wykonać duże, bardzo dobre jakościowo elementy, przy współmiernie niskich kosztach produkcji. Detale te charakteryzują się wysoką zawartością wzmocnienia (60- 80%) oraz adhezją międzywarstwową. Metoda ta zapewnia komfort czasowy, ponieważ zmieszanie żywicy i utwardzacza następuje bezpośrednio przed rozpoczęciem właściwej infuzji [245, 246].

Jednakże do wytwarzania kompozytów tą metodą również potrzebna jest doświadczona oraz wykwalifikowana kadra. Nieumiejętne przygotowanie układu może doprowadzić do wspomnianych zapowietrzeń i powstaniu pustych przestrzeni w finalnym detalu. Przy wykonywaniu kompozytów hybrydowych, o większej grubości, zawierających zaimpregnowane wzmocnienie, zbyt szybki proces infuzji może doprowadzić do niepełnego przesączenia wzmocnienia przez osnowę oraz zerwania przez żywicę impregnacji. Natomiast w przypadku modyfikowanej osnowy, wzmocnienie może działać jak filtr zatrzymujący napelniacz w przedniej części kompozytu [247–249].

Podsumowując, przy wyborze metody wytwarzania kompozytów, ważna jest wiedza na ich temat odnośnie do produkcji jakich rodzajów kompozytów są one dedykowane. Rozeznania poziomu kosztów i zaawansowania procesu, a przede wszystkim znajomości i praktycznego doświadczenia w ich wykonywaniu.

1.6.3. Otrzymywanie kompozytów z wykorzystaniem technik szybkiego prototypowania

W ostatnich latach szeroko rozumiane techniki wytwarzania przyrostowego (*ang. additive manufacturing- AM*) cieszą się coraz większym zainteresowaniem i są chętnie wykorzystywane zarówno przez badaczy oraz sektor przemysłowy. Termin ten używa się do określenia wszystkich metod, w których trójwymiarowy detal powstaje bez użycia formy lecz poprzez nakładanie kolejnych warstw materiału. Surowcem w metodach AM mogą być: proszki metali, papierowe arkusze, ciekła żywica fotoutwardzalna oraz tworzywo termoplastyczne w postaci filamentu lub granulatu. Do najbardziej popularnych technik przyrostowych (druku 3D) zaliczamy: nakładanie stopionego tworzywa (FDM/FFM), stereolitografię (STL), laserowe spiekanie proszków (SLS), wielostrumieniowe stapianie proszków (MJF), natrysk materiału (DOD) oraz laminację przyrostową (LOM) [250–253]. W szczególności druk 3D z wykorzystaniem termoplastów posiada realne zastosowanie w przypadku szybkiego prototypowania struktur rdzeniowych typu „plaster miodu”, stosowanych w hybrydowych kompozytach polimerowych [254, 255]. Możliwość tą wykorzystano w jednym z etapów niniejszej pracy, który polegał na doborze optymalnego zestawu parametrów inżynierskich tj.: materiału, kształtu oraz wzajemnego ułożenia komórek struktury rdzeniowej. Finalna wersja struktury w istotny sposób wpływała na poprawę udarności zaprojektowanego kompozytu. Cel został osiągnięty z wykorzystaniem oprogramowania do projektowania modeli przekładek- Autodesk Inventor Professional oraz technologii druku 3D. Metody przyrostowe umożliwiają szybkie i budżetowe otrzymanie próbek struktur rdzeniowych. Pozwoliło to na zbadanie

wpływu rodzaju materiału oraz kształtu na właściwości mechaniczne i absorpcji energii uderzenia otrzymanych rdzeni. Porównanie ich z komercyjnymi strukturami aramidowymi i aluminiowymi pozwoliło na ocenę ich skuteczności działania. Otrzymane i opisane w rozdziale 2.5.7. wyniki badań potwierdzają zasadność stosowania technik przyrostowych w projektowaniu polimerowych hybrydowych kompozytach strukturalnych.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Surowce stosowane w pracy

- Małocząsteczkowa, niskolepka (600-800 mPas) żywica epoksydowa Epidian 624 (**EP624**), o gęstości 1,11 g/m³ i liczbie epoksydowej 0,485–0,51 mol/100 g, Ciech Sarzyna S.A. (Nowa Sarzyna, Polska).
- Utwardzacz trietylenotetraminowy Z-1(**Z1**), Ciech Sarzyna S.A. (Nowa Sarzyna, Polska).
- Glikol polietylenowy PEG 200 (**PEG200**), Chemat (Gdańsk, Polska).
- Olej metylosilikonowy POLSIL OM-350 (**OM350**), Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” Sp. z o.o. (Nowa Sarzyna, Polska).
- Silikonowy środek rozdzielczy Polsilform, Zakład Chemiczny „Silikony Polskie” Sp. z o.o. (Nowa Sarzyna, Polska).
- Krzemionka koloidalna Aerosil 90 (**a90**), o powierzchni właściwej 90 m²/g, Evonik Industries AG, (Essen, Niemcy).
- Krzemionka koloidalna Aerosil OX 50 (**ox50**), o powierzchni właściwej 50m²/g, Evonik Industries AG, (Essen, Niemcy).
- Krzemionka koloidalna Aerosil MOX 80 (**mox80**), o powierzchni właściwej 80m²/g, Evonik Industries AG, (Essen, Niemcy).
- Bentonit modyfikowany solą amoniową (dimetylodioktadecyloamina) Cloisite 20A (**c20a**), BYK-Chemie GmbH, (Wesel, Niemcy).
- Perlit ekspandowany kl. I (**perl**), Zakłady Górniczo-Metalowe Zębice S. A. (Zębice k. Starachowic, Polska).
- Chalcedonit (**chalc**), Zakłady Górniczo-Metalowe Zębice S. A. (Zębice k. Starachowic, Polska).
- Kwas ortoborowy cz. d. a. (**BA**), Chempur, (Piekary Śląskie, Polska).
- Nadtlenek benzoilu (z 25% wag. H₂O) do syntez (**BPO**), Merck KGaA, (Darmstadt, Niemcy).
- Tkanina szklana (**S**) o gramaturze 350 g/m² i splocie płóciennym, Rymatex Sp. z o.o. (Rymanów, Polska).
- Tkanina aramidowa (**A**) o gramaturze 220 g/m² i splocie płóciennym (**AP**) oraz o gramaturze 300 g/m² i splocie skośnym (**AT**), Rymatex Sp. z o.o. (Rymanów, Polska).

- Tkanina bazaltowa (**B**) o gramaturach 200 i 620 g/m² i splocie płóciennym (**BP**) oraz o gramaturze 600 g/m² i splocie skośnym (**BT**), Rymatex Sp. z o.o. (Rymanów, Polska).
- Aramidowa struktura plastra miodu (48 kg/m³), o komórkach prostokątnych o wymiarze 6,2 mm, Rymatex Sp. z o.o. (Rymanów, Polska Poland).
- Aluminiowa struktura plastra miodu (156 kg/m³), o komórkach heksagonalnych wymiarze 4,0 mm, Huta Stalowa Wola S.A. (Stalowa Wola, Polska).
- Poliwęglan PolyLite PC, filament (**PC**), Polymaker (Changshu, Chiny).
- Kopolimer akrylonitrylo-butadienowo-styrenowy ABS Extrafill, filament (**ABS**), Fillamentum Manufacturing Czech s. r. o. (Hulin, Czechy).
- Kopolimer akrylonitrylo-butadienowo-styrenowy, napełniony ciętym włóknem aramidowym (**ABS+kev**), Spectrum Group Sp. z o.o. (Pęcice, Polska).

2.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

- Waga laboratoryjna WPS 360/C, Radwag Wagi Elektroniczne (Radom, Polska).
- Młynek kulowy Pulverisette, Fritsch GmbH (Idar-Oberstein, Niemcy).
- Sita do przesiewania o rozmiarach „oczek”: 0,1, 0,063 i 0,05 mm, Multiserw Morek, (Brzeźnica, Polska).
- Mieszadło mechaniczne CAT R50D, M. Zipperer GmbH (Staufen, Niemcy).
- Szybkoobrotowy homogenizator Dispermat D-51580, VMA-Getzmann GmbH (Reichshof, Niemcy).
- Komora próżniowa Vakuum UHG-500 kombi, Schüchl (Brunnen, Niemcy).
- Suszarka próżniowa SPT-200, Colector s.c. (Kraków, Polska).
- Reometr rotacyjny z układem pomiarowym stożek- płytka Haake RheoStress RS6000, Thermo Scientific GmbH (Karlsruhe, Niemcy).
- Reometr rotacyjny z układem pomiarowym płytka- płytka Discovery HR-2, TA Instruments (New Castle, DE, USA).
- Dwuwalcarka Polymix 150 L, Schwabenthan (Berlin, Niemcy).
- Prasa hydrauliczna, Carver Inc. (Wabash, IN, USA).
- Młot udarnościowy Ceast 9050, Instron (Pianezza, Włochy).
- Maszyna wytrzymałościowa Instron 5967, Instron (Norwood, MA, USA).
- Twardościomierz Rockwella, Zwick Roell GmbH & Co. (Ulm, Niemcy).
- Drukarka 3D Up Box+, Beijing Tiertime Technology Co. (Beijing, Chiny).
- Mikroskop optyczno-cyfrowy Olympus DSX510i, Olympus (Tokio, Japonia).

- Płaszcz grzejny W4-2000, Chemland (Stargard, Polska).
- Termopara 53IIB, Fluke Corporation (Everett, WA, USA).
- Pompa próżniowa PL2, Aga Labor s.c. (Warszawa, Polska).
- Wieża zrzutowa do badań udarności materiałów kompozytowych (grot), Proximo Aero Sp. z o.o (Rzeszów, Polska).
- Frezarka trójosiowa CNC, Elmach (Iwaniska, Polska).
- Oscylacyjne narzędzie wielofunkcyjne FMM250Q, Fein GmbH (Schwäbisch Gmünd, Niemcy).
- Kamera szybka High Speed Star 60K M1, La Vision GmbH, (Göttingen, Niemcy).
- Wąłki ryflowane do laminowania ręcznego.
- Folia teflonowa o grubości 0,05 mm.
- Folia perforowana do formowania próżniowego kompozytów o grubości 20 μm i średnicy otworów 0,5 mm.
- Poliamidowy delaminaż do formowania próżniowego kompozytów o gramaturze 80 g/m^2 .
- Mata odsączająca do formowania próżniowego kompozytów o gramaturze 300 g/m^2 .
- Butylowa taśma uszczelniająca o wymiarach 3 $\times$ 12 mm.
- Folia do formowania próżniowego materiałów kompozytowych o grubości 75 μm .
- Płyty ze stali nierdzewnej o wymiarach 300 $\times$ 200 $\times$ 5 mm.
- Podstawowe szkło laboratoryjne.

2.3. Otrzymanie materiałów do badań

W celu otrzymania modyfikowanego hybrydowego kompozytu polimerowego dedykowanego do zastosowań w przemyśle zbrojeniowym, w ramach niniejszej pracy wykonano szereg działań, na które złożyło się otrzymanie referencyjnych kompozytów polimerowych oraz ich zmodyfikowanych wersji. Modyfikacji podlegała zarówno wytypowana osnowa i wzmocnienia. Do wykonanych prac należy zaliczyć także opracowanie i wykonanie modyfikatorów fizycznych wzmocnienia tj. cieczy i żeli zagęszczanych ścinaniem oraz termoplastycznych struktur rdzeniowych otrzymanych techniką przyrostową. Wykonanie poszczególnych działań zostało szczegółowo opisane w poniższych podrozdziałach: 2.3.1.-2.3.6.

2.3.1. Modyfikacja i otrzymywanie kompozycji z żywicy epoksydowej

Przeprowadzono fizyczną modyfikację żywicy epoksydowej EP624 z wykorzystaniem mineralnych napełniaczy proszkowych: modyfikowanego bentonitu Cloisite 20A, chalcedonitu oraz perlitu. Opracowanie optymalnej modyfikacji osnowy składało się z dwóch etapów. W pierwszym etapie wykonano 10 kompozycji, z czego jedna stanowiła próbę referencyjną (niemodyfikowany EP624), natomiast kolejne dziewięć zawierało poszczególne napełniacze w ilości 1, 2, 3% wag. na ilość kompozycji. Na podstawie analizy wyników próbek z etapu pierwszego wyselekcjonowano najlepsze modyfikatory i ich zawartości do etapu drugiego. W jego ramach wykonano 3 kompozycje zawierające 2% mieszaninę dwóch napełniaczy w stosunkach wagowych: 1:3 oraz 1:1. Wykonane kompozycje oraz zawartości procentowe dodanych napełniaczy zestawiono w tabeli 2.

Każdy z napełniaczy został uprzednio zmielony za pomocą młynka kulowego, a następnie przesiany przez zestaw sit kolejno o rozmiarze oczek: 0,1, 0,063 i 0,05 mm. Najdrobniejszą frakcję $x < 0,05$, każdego z dodatków, poddano suszeniu w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza przez 3 godzin w 110°C. Przygotowane w ten sposób napełniacze, dyspergowano w żywicy epoksydowej, wstępnie ręcznie, a następnie za pomocą szybkoobrotowego homogenizatora, w temperaturze otoczenia przez 45 min. z prędkością 4000-7000 obr./min. Kolejno kompozycje umieszczano w komorze próżniowej w celu odpowietrzenia układu. Ostatnim krokiem było utwardzenie kompozycji epoksydowych utwardzaczem Z-1 w ilości 13% wag. w stosunku do ilości niemodyfikowanej żywicy. Po ręcznym wymieszaniu składników tak aby uniknąć zapowietrzenia mieszaniny żywicy, odlano kompozycje do wcześniej przygotowanych form silikonowych zawierających kształty znormalizowanych

beleczek i płytek. Po usieciowaniu, próbki rozformowano, a następnie umieszczono w suszarce w temperaturze 85°C przez 5 godzin aby osiągnąć pełne usieciowanie żywicy.

Tab. 2. Zestawienie rodzajów napelniaczy oraz ich zawartości użyte do modyfikacji osnowy.

ETAP	lp.	Symbol kompozycji	Zawartość napelniacza [% wag.]		
			Bentonit C20A	Perlit	Chalcedonit
ETAP I	1.	EP_ref	—	—	—
	2.	EP_c20a_1%	1,0	—	—
	3.	EP_c20a_2%	2,0	—	—
	4.	EP_c20a_3%	3,0	—	—
	5.	EP_perl_1%	—	1,0	—
	6.	EP_perl_2%	—	2,0	—
	7.	EP_perl_3%	—	3,0	—
	8.	EP_chalc_1%	—	—	1,0
	9.	EP_chalc_2%	—	—	2,0
	10.	EP_chalc_3%	—	—	3,0
ETAP II	11.	EP_c20a_0,5%_perl_1,5%	0,5	1,5	—
	12.	EP_c20a_1,0%_perl_1,0%	1,0	1,0	—
	13.	EP_c20a_1,5%_perl_0,5%	1,5	0,5	—

2.3.2. Otrzymywanie cieczy zagęszczanych ścinaniem

Na podstawie przeglądu literatury oraz badań własnych, udało się opracować autorską metodę otrzymywania cieczy zagęszczanych ścinaniem. Pozwala ona na uzyskiwanie STF-ów o zawartości nawet do 40% wag. krzemionki wraz z innymi modyfikatorami mineralnymi, zawieszonymi w glikolu polietylenowym o masie cząsteczkowej 200. Zmielone i wysuszone napelniacze (opisane w rozdziale 2.3.1). odważono i podzielono na kilka mniejszych równych porcji. Pierwszą porcję wsypało do glikolu i wstępnie wymieszano przy pomocy metalowej bagietki. Tak otrzymaną zawiesinę umieszczono w szybkoobrotowym homogenizatorze. Dyspergowanie prowadzono z szybkością od 300 do 5000 obr./min. w temperaturze 25°C przez godzinę, w ciągu której wprowadzano kolejne porcje krzemionki. Stopniowe wprowadzanie

zapobiegało jej aglomeracji w glikolu. Po wprowadzeniu całości krzemionki, dodano kolejne wytypowane inne napelniacze mineralne. Po dodaniu ostatniej porcji napelniacza, kompozycję ucierano w zakresie szybkości mieszania 5000-8000 obr./min. w czasie kolejnej godziny. Zaobserwowano, że szybkość mieszania, a także sposób wprowadzania napelniaczy (stopniowo w niewielkich ilościach oraz w odpowiedniej kolejności) w istotny sposób wpływa na odpowiednie zdyspergowanie ziaren napelniacza w glikolu i uzyskanie lepkości umożliwiającej aplikację otrzymanej cieczy. Składy otrzymanych cieczy zagęszczanych ścinaniem zestawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Zestawienie składu i zawartości napelniaczy użytych do sporządzenia cieczy zagęszczanych ścinaniem w ramach poszczególnych etapów.

ETAP	lp.	Symbol kompozycji	Zawartość napelniacza [% wag.]				
			Krzemionka Aerosil			Modyfikator	
			A90	OX50	MOX80	C20A	Perlit
ETAP I - Wytypowanie	1.	STF_ref (PEG200)	—	—	—	—	—
	2.	STF_a90_10%	10,0	—	—	—	—
	3.	STF_a90_20%	20,0	—	—	—	—
	4.	STF_a90_30%	30,0	—	—	—	—
	5.	STF_ox50_10%	—	10,0	—	—	—
	6.	STF_ox50_20%	—	20,0	—	—	—
	7.	STF_ox50_30%	—	30,0	—	—	—
	8.	STF_mox80_10%	—	—	10,0	—	—
	9.	STF_mox80_20%	—	—	20,0	—	—
	10.	STF_mox80_30%	—	—	30,0	—	—
ETAP II- Modyfikacja	11.	STF_mox80_10%_a90_20%	20,0	—	10,0	—	—
	12.	STF_mox80_15%_a90_15%	15,0	—	15,0	—	—
	13.	STF_mox80_20%_a90_10%	10,0	—	20,0	—	—
	14.	STF_mox80_29%_c20a_1%	—	—	29,0	1,0	—
	15.	STF_mox80_28,5%_c20a_1,5%	—	—	28,5	1,5	—
	16.	STF_mox80_28%_c20a_2%	—	—	28,0	2,0	—
ETAP III- Optymalizacja	17.	STF_mox80_40%	—	—	40,0	—	—
	18.	STF_mox80_39%_c20a_1%	—	—	39,0	1,0	—
	19.	STF_mox80_39%_perl_1%	—	—	39,0	—	1,0
	20.	STF4_mox80_39%_c20a_0,25%_perl_0,75%	—	—	39,0	0,25	0,75
	21.	STF_mox80_39%_c20a_0,5%_perl_0,5%	—	—	39,0	0,5	0,5

2.3.3. Otrzymywanie żeli zagęszczanych ścinaniem

Żele zagęszczane ścinaniem sporządzono na podstawie autorskiego przepisu opracowanego w ramach niniejszej pracy. Podstawowymi składnikami do wytworzenia żelu polimerowego jest olej metylosilikonowy o lepkości 350 cSt oraz kwas tetraborowy zmieszany w stosunku wagowym 70:30. Do wulkanizacji prepolimeru stosowano nadtlenuk benzoilu o zawartości 25% wag. wody, w stosunku wagowym 25 cz. żelu na 1 cz. nadtlenuku. Kwas tetraborowy, można uzyskać w procesie częściowej dehydratacji kwasu ortoborowego. Proces ten polega na wyprażaniu kwasu ortoborowego w piecu w temperaturze 170°C przez dwie godziny. Otrzymanie matrycy STG rozpoczęto od naważenia odpowiednich ilości oleju i kwasu. Następnie olej przelano do reaktora, umieszczono mieszadło mechaniczne oraz termoparę i rozpoczęto ogrzewanie układu za pomocą płaszcza grzejnego. W temperaturze 200°C i szybkości mieszania 400-800 obr./min., rozpoczęto systematyczne dodawanie małymi porcjami odważonego kwasu. Po dodaniu całości kwasu, reakcje prowadzono przez godzinę w temperaturze 220-240°C, przy szybkości mieszania 1200-1800 obr./min. Sygnałem do zakończenia reakcji był wzrost lepkości układu, zmiana koloru mieszaniny z żółtawego na mlecznobiały. Gotowy prepolimer przeniesiono do krystalizatora i pozostawiono do ostygnięcia do temperatury pokojowej. Wulkanizację matrycy wykonano poprzez zmieszanie prepolimeru i nadtlenuku benzoilu przy pomocy dwuwalcarki. Następnie tak zhomogenizowaną mieszaninę umieszczono w krystalizatorze w suszarce z wymuszonym obiegiem i prowadzono polimeryzację w temperaturze 102°C przez dwie godziny. Po zakończeniu procesu tak otrzymany żel zagęszczany ścinaniem pozostawiono do ostygnięcia. Modyfikacja żelu nanonapełniaczami mineralnymi możliwa jest na etapie syntezy prepolimeru po dodaniu kwasu lub bezpośrednio przed dodaniem nadtlenuku benzoilu z wykorzystaniem walcowania mieszającego.

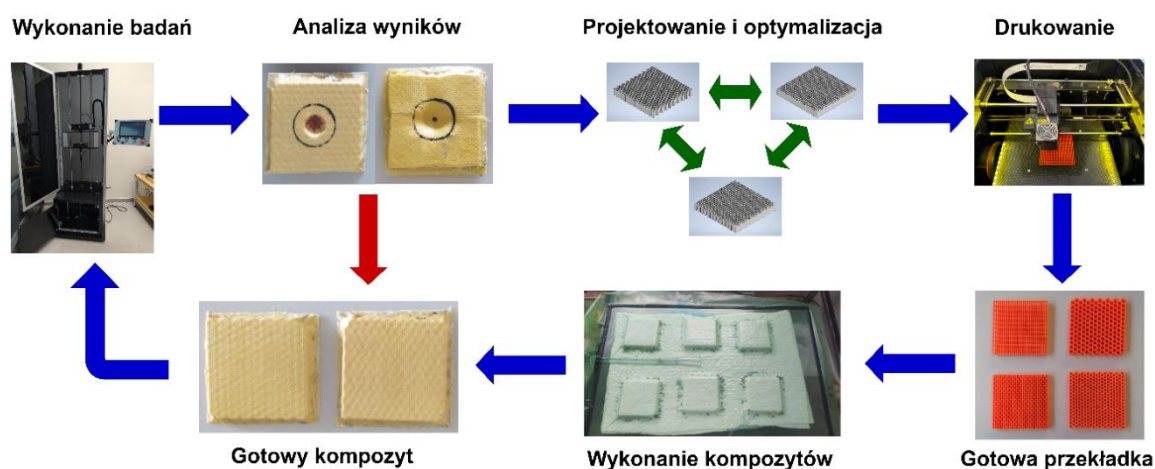
2.3.4. Preparacja powierzchniowa wzmocnienia włóknistego płynami nienewtonowskimi

Preparację powierzchniową wzmocnień włóknistych (tkanin) cieczami zagęszczanymi ścinaniem (STF) wykonano poprzez ich nakładanie i rozprowadzanie po tkaninie za pomocą ryflowego wałka dla uniknięcia pęcherzyków powietrza. Następnie tak przesączone tkaniny umieszczano między arkuszami folii teflonowej i poddawano procesowi prasowania w temperaturze pokojowej przez 3 min, przy sile zwarcia formy 0,5-1,0 tony. Po zakończonym procesie, usunięto teflon, a zaimpregnowane wzmocnienie zawieszono na stojaku.

Modyfikację wzmocnienia tkaninowego przy użyciu żelu zagęszczanego ścinaniem (STG) wykonano bezpośrednio po dodaniu katalizatora wulkanizującego. Po wymieszaniu prepolimeru i katalizatora, całość mieszanki umieszczono między arkuszami teflonu, a następnie walcowano, przy pomocy dwuwalcarki w celu uzyskania cienkiej warstwy żelu w postaci arkusza. Na arkusz nakładane było wzmocnienie tkaninowe. STG wraz wzmocnieniem umieszczono ponownie między arkuszami teflonu, a następnie całość poddano prasowaniu przy pomocy prasy hydraulicznej. Proces prasowania wykonano w temperaturze pokojowej przez 3 min, przy nacisku 0,5-1,0 tony. Po zakończonym procesie, usunięto teflon oraz nadatek STG. Tak nasączone tkaniny umieszczono w suszarce i prowadzono polimeryzację w temperaturze 102°C przez dwie godziny.

2.3.5. Termoplastyczne struktury rdzeniowe typu „plaster miodu”

Termoplastyczne struktury rdzeniowe typu „plaster miodu” otrzymano zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 13. Prace rozpoczęto od zaprojektowania struktury plastra miodu w programie Autodesk Inventor Professional 2023 oraz wygenerowania modelu 3D w formacie akceptowanym dla oprogramowania drukarki. Następnie zaimplementowano i wydrukowano model przekładki. Tak otrzymane struktury posłużyły do wykonania kompozytów metodą worka próżniowego. Gotowe kompozyty zbadano pod kątem właściwości udarnościowych za pomocą, zaprojektowanej w ramach niniejszej pracy, wieży zrzutowej metodą „spadającego grotu”. Otrzymane wyniki testu w kolejnym etapie badań pozwoliły na wyznaczenie kierunku przeprojektowania i dalszej optymalizacji struktur, które w istotny sposób wpłynęły na poprawę udarności.



Rys. 13. Etapy otrzymywania, testowania i optymalizacji termoplastycznych struktur rdzeniowych stosowanych w kompozytach polimerowych (opracowanie własne).

2.3.6. Otrzymywanie hybrydowych kompozytów polimerowych

Otrzymane w ramach niniejszej pracy kompozyty (zarówno warstwowe, przekładkowe, hybrydowe), otrzymywano głównie za pomocą dwóch metod tj.: worka próżniowego oraz infuzji. Formowanie techniką infuzji stosowano głównie przy otrzymywaniu kompozytów warstwowych na niemodyfikowanej osnowie z żywicy epoksydowej. Natomiast modyfikacja wzmocnienia ograniczała się do zastosowania kilku rodzajów włókien składających się na wzmocnienie tkaninowe, różnych splotów, kolejności ułożenia oraz wzajemnego orientowania tkanin. Technika worka próżniowego posłużyła do otrzymania hybrydowych kompozytów warstwowych oraz strukturalnych składających się z modyfikowanej osnowy, a także wzmocnienia zaimpregnowanego cieczą i/lub żelem zagęszczanym ścinaniem. Wytwarzanie wyżej wymienionych kompozytów metodą infuzji powodowałoby ryzyko uszkodzenia lub całkowitego usunięcia impregnacji z tkanin przez płynącą żywicę, a także w przypadku modyfikowanej osnowy zawierającej napelniacze, użyte wzmocnienie mogłoby spowodować separację napelniacza na włóknach tkaniny. Proces otrzymywania kompozytów omawianymi metodami został wcześniej opisany w podrozdziałach 1.6.1. oraz 1.6.2.

2.4. Metody badań poszczególnych składników materiału kompozytowego

W celu określenia optymalnej struktury kompozytów, a przede wszystkim wpływu rodzaju i modyfikacji osnowy oraz wzmocnienia na ich właściwości użytkowe przeprowadzono szereg badań mechanicznych, reologicznych oraz strukturalnych. Opis ich wykonania został przedstawiony w podrozdziałach 2.4.1- 2.4.3.

2.4.1. Badania reologiczne

2.4.1.1. Pomiar lepkości nieutwardzonych kompozycji modyfikowanej osnowy

Przy użyciu reometru rotacyjnego Haake RheoStress RS6000 (rys.14), otrzymano krzywe płynięcia dla niemodyfikowanej (próba referencyjna) i modyfikowanych napelniaczami mineralnymi, nieutwardzonej żywicy epoksydowej. Pomiary prowadzono z wykorzystaniem układu pomiarowego stożek-płytką, gdzie rotor posiadał średnicę 20 mm i kąt stożka 2° (HC20/2°), przy wzrastającej szybkości ścinania w zakresie 1,00-700,00 s⁻¹ i temperaturze $23,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.



Rys. 14. Reometr rotacyjny Haake RheoStress RS6000.

2.4.1.2. Wyznaczanie czasu żelowania modyfikowanej żywicy epoksydowej

Czasy żelowania modyfikowanej i niemodyfikowanej osnowy epoksydowej sieciowanej utwardzaczem Z1, wyznaczono za pomocą reometru Discovery HR-2 (rys. 15). Badanie przeprowadzono z wykorzystaniem jednorazowych aluminiowych zestawów pomiarowych typu płytka-płytko, o średnicy rotora 20 mm, przy 1mm wysokości szczeliny, w temperaturze $60,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ i częstotliwości oscylacji 1,0 Hz.



Rys. 15. Reometr rotacyjny Discovery HR-2.

Za koniec pomiaru, będący punktem żelowania kompozycji, przyjęto moment przecięcia się krzywych modułu zachowawczego (G') i modułu stratności (G'') oraz osiągnięcia przez tangens kąta stratności mechanicznej ($\text{tg}\sigma$) wartości równej 1. Moduł zachowawczy

reprezentuje właściwości sprężyste, natomiast moduł stratności jest miarą właściwości lepkich badanej osnowy. $Tg\sigma$ jest ilorazem wartości modułu stratności do modułu zachowawczego [256–258].

2.4.1.3. Oznaczanie parametrów reologicznych zagęszczania przy ścinaniu dla płynów nienewtonowskich

Zmiany wartości lepkości płynów nienewtonowskich w funkcji szybkości ścinania wyznaczono przy użyciu reometru rotacyjnego Haake RheoStress RS6000. Pomiary prowadzono z wykorzystaniem układu pomiarowego stożek-płytki, gdzie rotor posiadał średnicę 20 mm i kąt stożka 2° (HC20/2°), w temperaturze $23,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Dla cieczy zagęszczanych ścinaniem pomiary prowadzone były przy wzrastającej szybkości ścinania od 1,00 do 1000,00 s^{-1} . Dla żeli zagęszczanych ścinaniem wykonano pomiary w zakresie ścinania: 1,00-500,00 s^{-1} .

2.4.2. Badania właściwości mechanicznych otrzymanych kompozytów

2.4.2.1. Twardość według Rockwella

Przy użyciu twardościomierza Zwick Roell (rys. 16), dla sporządzonych materiałów kompozytowych oznaczono twardość według Rockwella zgodnie z normą PN-EN ISO 2039-2:2002. Wynik końcowy stanowił średnią arytmetyczną z 10 pomiarów.



Rys. 16. Twardościomierz Zwick Roell do pomiarów twardości wg Rockwella.

2.4.2.2. Wytrzymałość na zginanie trzypunktowe

Badania wytrzymałości na zginanie kompozytów wykonano na maszynie wytrzymałościowej Instron 5967 (rys. 17), sterowanej przy pomocy programu Bluehill 3, zgodnie z normą PN-EN ISO 14125:2001. Zginanie prowadzono w kierunku prostopadłym do ułożenia wzmocnienia tkaninowego, przy prędkości 5 mm/min. Wynik stanowił średnią arytmetyczną z 5 pomiarów.



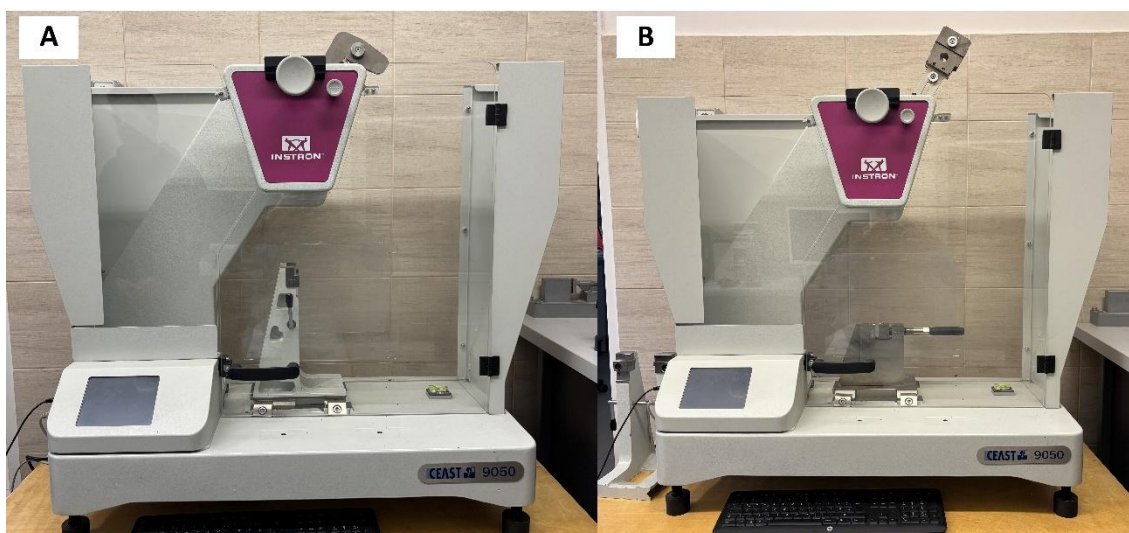
Rys. 17. Maszyna wytrzymałościowa Instron 5967.

2.4.2.3. Udarność według Charpy'ego

Udarność według Charpy'ego wykonano na próbkach w kształcie beleczek o wymiarach 80×10 mm, zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010. Do wykonania badań użyto młoty Ceast 9050 o energii uderu 1 J oraz 5 J (rys. 18 A). Wynik stanowił średnią arytmetyczną z co najmniej 5 pomiarów.

2.4.2.4. Udarność według Izoda

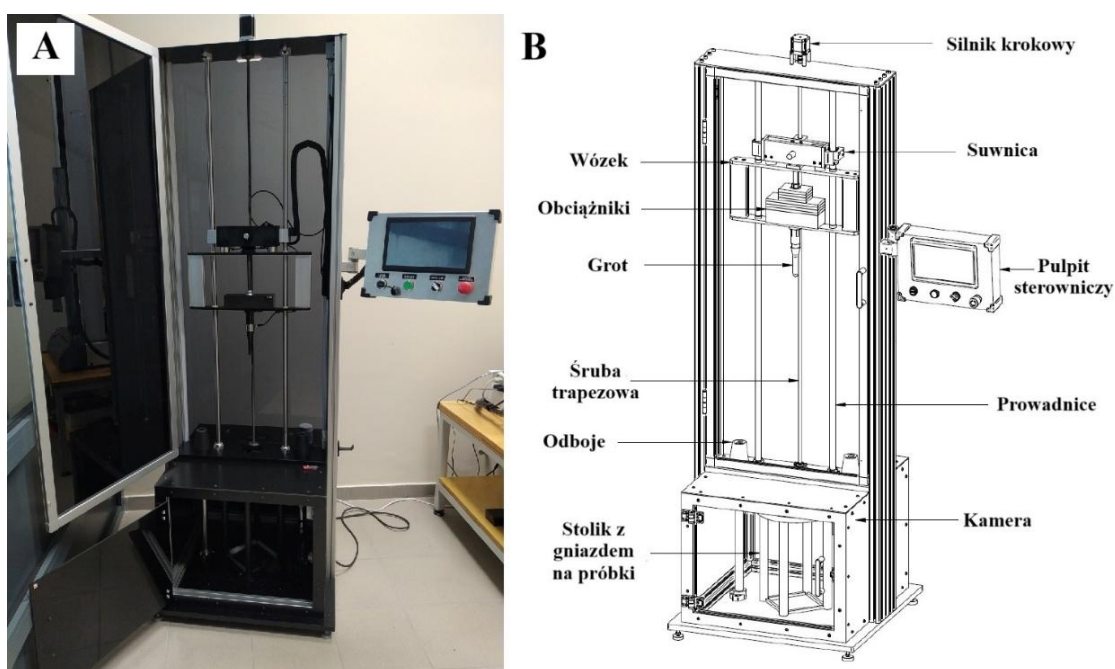
Badanie udarności według Izoda wykonano na próbkach w postaci beleczek o wymiarach 80×10 mm, z karbem typu „V” o kącie 45° i głębokości 2 mm. Pomiary wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 180:2004, wykorzystując młot Ceast 9050 o energii uderu 5,5 J (rys. 18B), z funkcją rejestracji absorpcji energii uderzenia. Wynik stanowił średnią arytmetyczną z co najmniej 5 pomiarów.



Rys. 18. Urządzenie do badań udarności Ceast 9050 z młotem: A- Charpy'ego oraz B- Izoda.

2.4.2.5. Odporność na przebicie udarowe metodą „spadającego grotu”

Badanie udarności (przebiecie udarowe) metodą „spadającego grotu” przeprowadzono na wieży zrzutowej zaprojektowanej (rys. 19) przez Proximo Aero sp. z o.o., w oparciu normę PN-EN ISO 6603-2. Ciężar o masach: 6, 10 lub 15 kg zrzucano na próbki o wymiarach 60×60 mm lub 80×80 mm (w zależności od typu badanego kompozytu) z wysokości 1 m, z prędkością 4,4 m/s. Do badań użyto półkulistego grotu o średnicy 20 mm oraz grotów imitujących pociski kalibru 9 mm Parabellum oraz 5,56 mm NATO. Wynik stanowił średnią arytmetyczną z co najmniej 5 pomiarów.



Rys. 19. Wieża zrzutowa do badania przebiecia udarowego metodą „spadającego grotu”(A), wraz z schematem budowy urządzenia (B).

2.4.3. Badania strukturalne otrzymanych kompozytów

2.4.3.1. Mikroskopia cyfrowo-optyczna

Do analizy struktury kompozytów hybrydowych po badaniu odporności na przebicie udarowe użyto mikroskop cyfrowo-optyczny Olympus DSX510i (rys. 20). Próbki (przekrojem w stronę obiektywu) umieszczano na statywie (stoliku) mikroskopu, a następnie dokonywano obserwacji. Zdjęcia zostały wykonane przy powiększeniu $35\times$ przy użyciu techniki jasnego pola (BF) i przy powiększeniu $139\times$ przy użyciu techniki ciemnego pola (DF).



Rys. 20. Mikroskop cyfrowo-optyczny Olympus DSX510i.

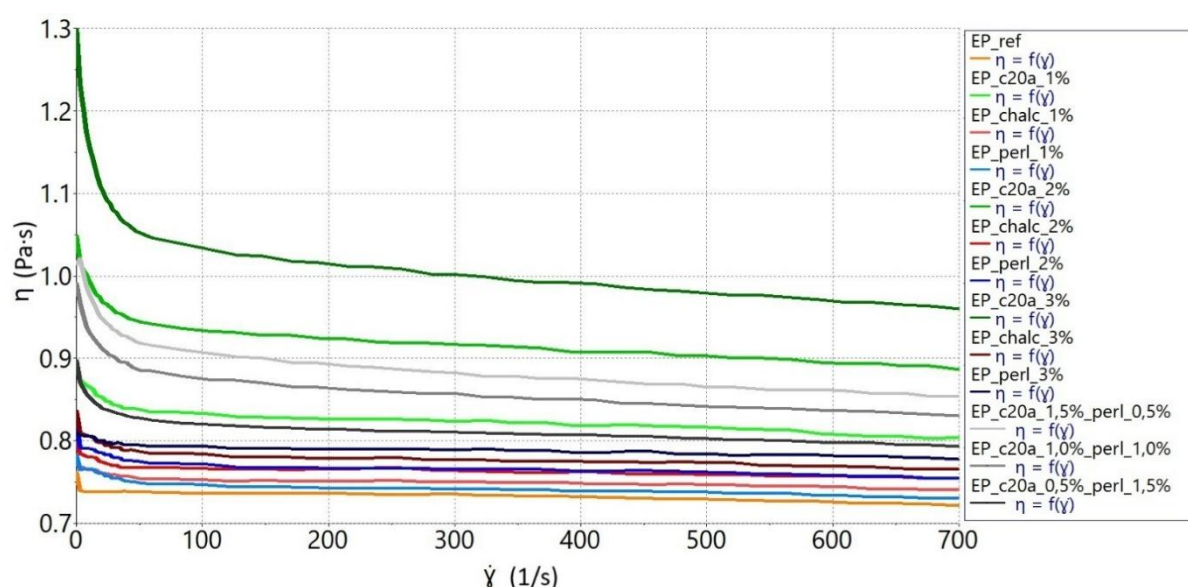
2.5. Analiza uzyskanych wyników badań

2.5.1. Dobór napelniaczy mineralnych do modyfikacji osnowy

Sporządzone według procedury opisanej w rozdziale 2.3.1. próbki kompozycji żywicy epoksydowej modyfikowanej napelniaczami mineralnymi w nieutwardzonej formie poddano badaniom reologicznym. Natomiast kompozycje z dodatkiem 13% wag. utwardzacza Z1, odlano do form silikonowych przygotowanych zgodnie z normą ISO 527-1. Tak otrzymane próbki w postaci beleczek oraz płytek przeznaczono do testów mechanicznych. Wyniki z otrzymanych testów przedstawiono w formie wykresów.

2.5.1.1. Analiza reologiczna zmodyfikowanej żywicy epoksydowej

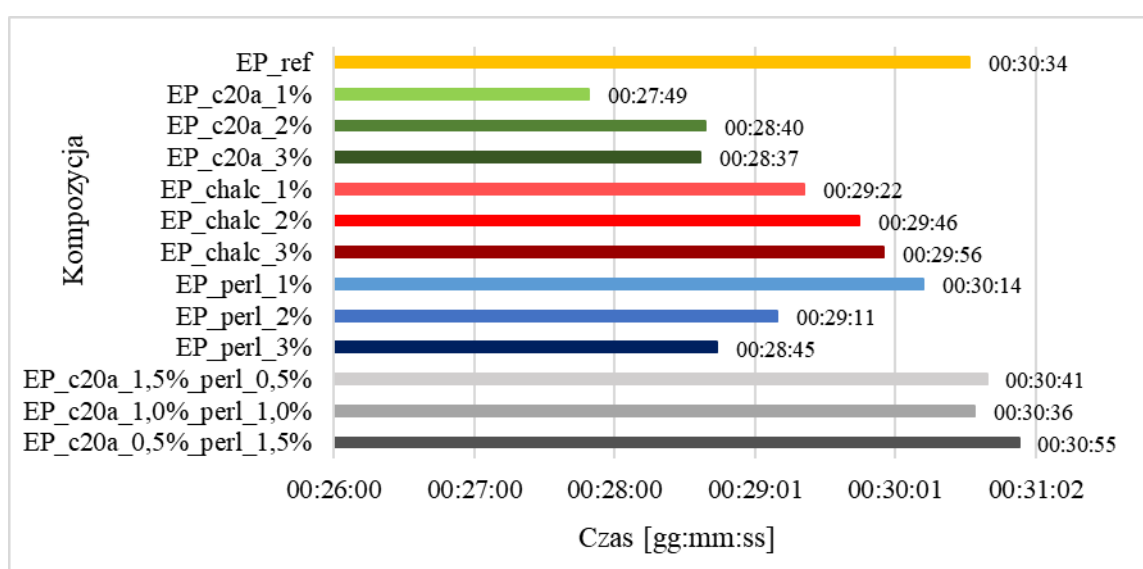
Na rysunku 21 przedstawiono zmianę lepkości sporządzonych kompozycji żywicznych w funkcji szybkości ścinania układu oraz niemodyfikowanej żywicy Epidian 624 jako próbę odniesienia. W przypadku wszystkich rodzajów napelniaczy, wzrost udziału procentowego modyfikatora w żywicy, zwiększył lepkość kompozycji. Największy wzrost lepkości zaobserwowano dla mieszanek zawierających kolejno bentonit, perlit oraz chalcedonit. Zmiana lepkości kompozycji zawierających zarówno perlit oraz bentonit w różnych stosunkach wagowych, mieściła się między krzywymi bentonitu 2% i 1%. Analogicznie najwyższą lepkością cechowała się kompozycja o stosunku wagowym bentonitu do perlitu 3:1.



Rys. 21. Zmiana lepkości modyfikowanych kompozycji żywicznych w funkcji szybkości ścinania.

Dla wszystkich badanych kompozycji żywicznych punkt żelowania (rys. 22) uzyskano w czasie poniżej 31 minut, a największa różnica między nimi wyniosła około 3 minuty.

W przypadku próbek zawierających tylko jeden typ modyfikatora w ilościach od 1 do 3% wag. czas żelowania był krótszy od czasu uzyskanego przez próbę referencyjną (30 min. 34 sek.). Najszybciej żelowały układy zawierające bentonit, gdzie dla EP_c20a_1% czas ten wyniósł 27 min. i 49 sek. Zmiana ilości chalcedonitu nieznacznie wpłynęła na czas żelowania. Najdłuższym czasem żelowania spośród kompozycji zawierających jeden typ modyfikatora charakteryzowała się próbka EP_perl_1% osiągając punkt żelowania w czasie 30 min. i 14 sek. Każda kompozycja modyfikowana bentonitem i perlitem osiągnęła nieznacznie dłuższy czas żelowania w porównaniu z próbą referencyjną. W przypadku EP_c20a_0,5%_perl_1,5% żelowanie trwało 30 min. i 55 sek.

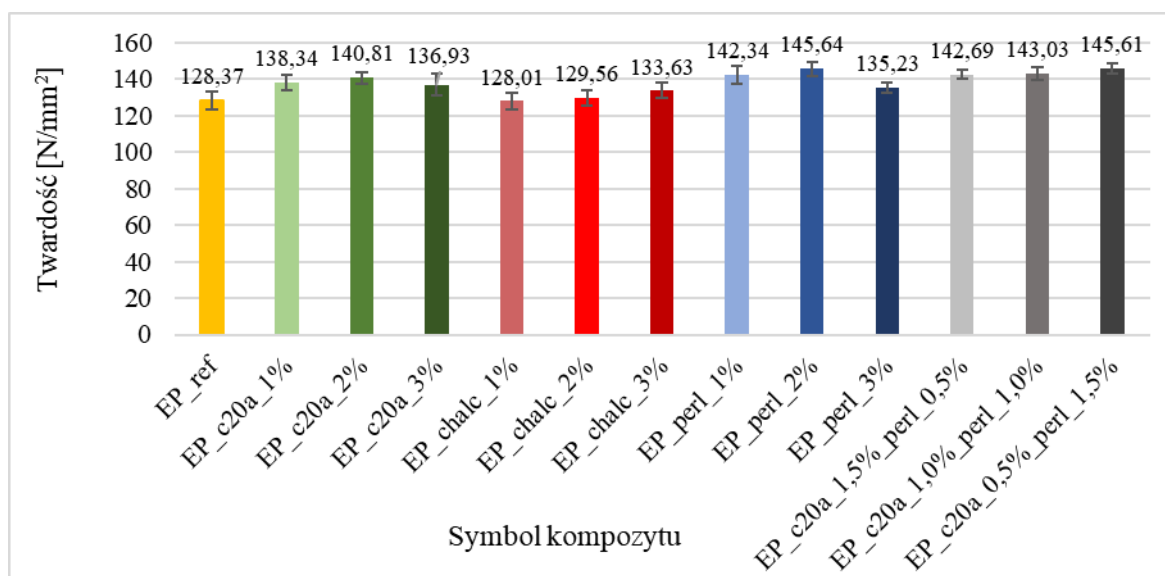


Rys. 22. Zestawienie czasów żelowania dla modyfikowanych kompozycji epoksydowych.

Badania reologiczne (lepkości) oraz reaktywności (czasu żelowania) pozwoliły na wytypowanie optymalnego składu kompozycji. Parametry te są niezwykle ważne na etapie otrzymywania kompozytów. Od nich zależy szybkość i jakość przesączenia wzmocnienia przez osnowę i zakończenia tego procesu przed końcem sieciowania układu. Najbardziej obiecujące okazały się kompozycje zawierające dwa typy napełniaczy (układ hybrydowy). Przykładem na potwierdzenie tego wniosku jest synergiczny efekt dodatku perlitu i bentonitu (w stosunku wagowym 3:1), które spowodowały nieznaczne korzystne wydłużenie czasu żelowania w porównaniu do niemodyfikowanej żywicy. W efekcie umożliwia to lepsze przesycenie tkaniny, a także uzyskanie mniejszej lepkości przy większym udziale napełniaczy (rys. 21).

2.5.1.2. Analiza twardości

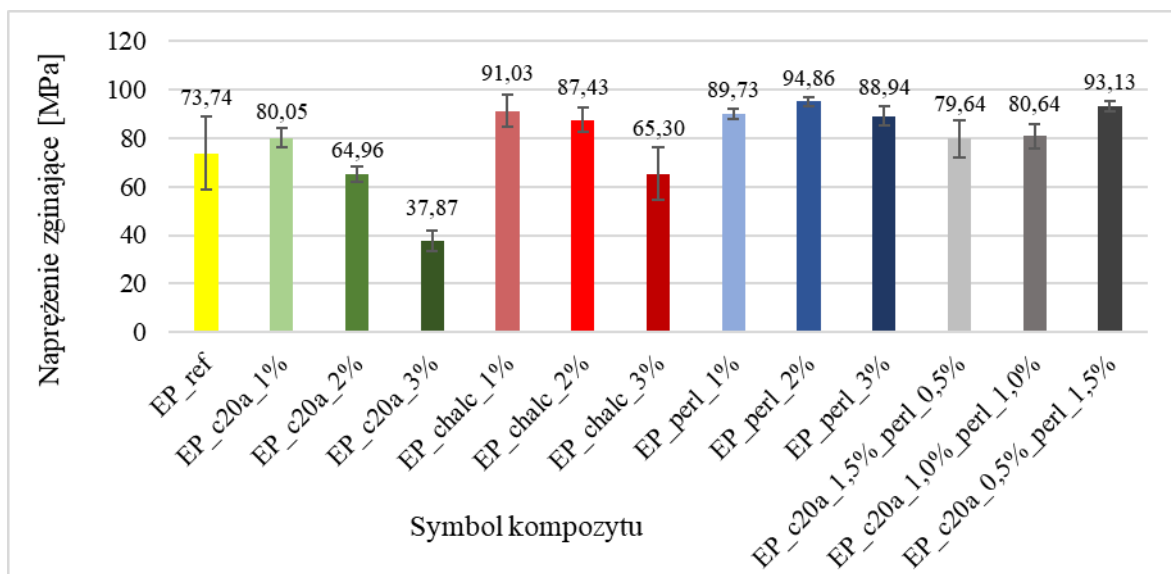
Dla wszystkich badanych kompozytów za wyjątkiem kompozytów zawierających 1% chalcedonitu stwierdzono, że dodatek napelniacza wpłynął na poprawę twardości w porównaniu do niemodyfikowanej żywicy. Najmniejszą poprawę zaobserwowano, jak już wspomniano, dla próbek napełnionych chalcedonitem. Najlepsze rezultaty badań (rys. 23) uzyskano dla kompozytów zawierających 2 lub 3% perlitu. Zaobserwowano także wpływ na poprawę twardości dla układów hybrydowych napelniaczy w kompozycie.



Rys. 23. Wartości twardości dla modyfikowanych kompozytów epoksydowych.

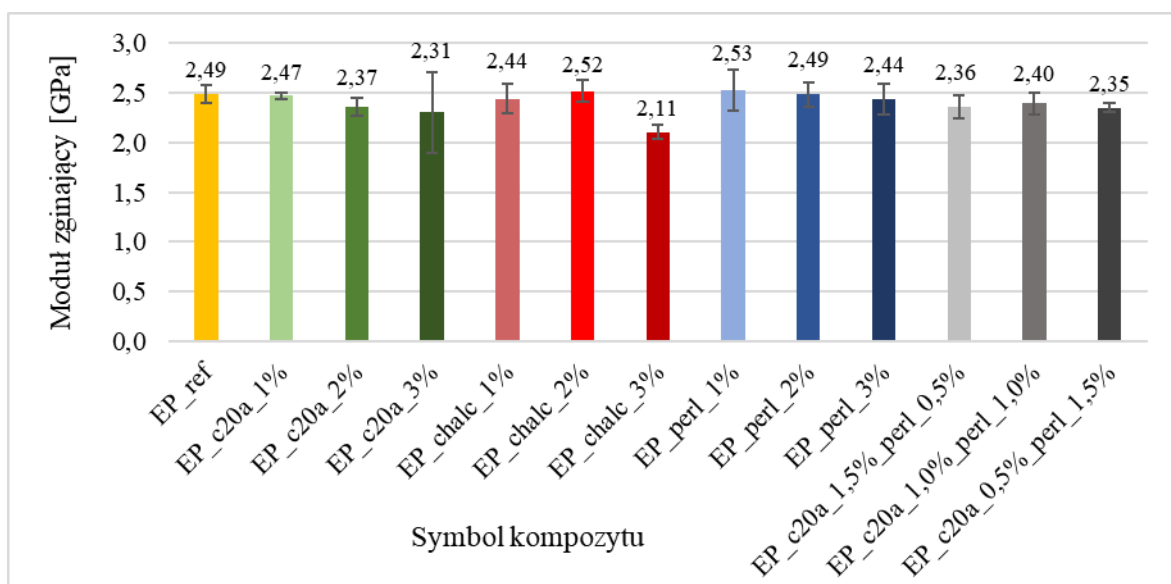
2.5.1.3. Analiza zginania trzypunktowego

Na podstawie analizy wyników badań trzypunktowego zginania stwierdzono, że dodatek napelniaczy w ilości 1-2% wag. wpłynął na poprawę wytrzymałości na zginanie w porównaniu do niemodyfikowanej żywicy. Największą poprawę naprężenia zginającego (94,86 i 93,13 MPa) uzyskano dla kompozycji zawierających 2% wag. samego perlitu oraz perlitu i bentonitu w stosunku 3:1. Dla wszystkich trzech rodzajów napelniaczy, ich 3% dodatek do osnowy, spowodował spadek wytrzymałość kompozytu względem próbek zawierających mniejsze ilości. Najniższym naprężeniem zginającym charakteryzował się kompozyt zawierający 3% bentonitu, którego wartość była mniejsza o ok. 50% od wartości naprężenia zginającego niemodyfikowanej żywicy.



Rys. 24. Wyniki napężenia zginającego dla modyfikowanych kompozytów epoksydowych.

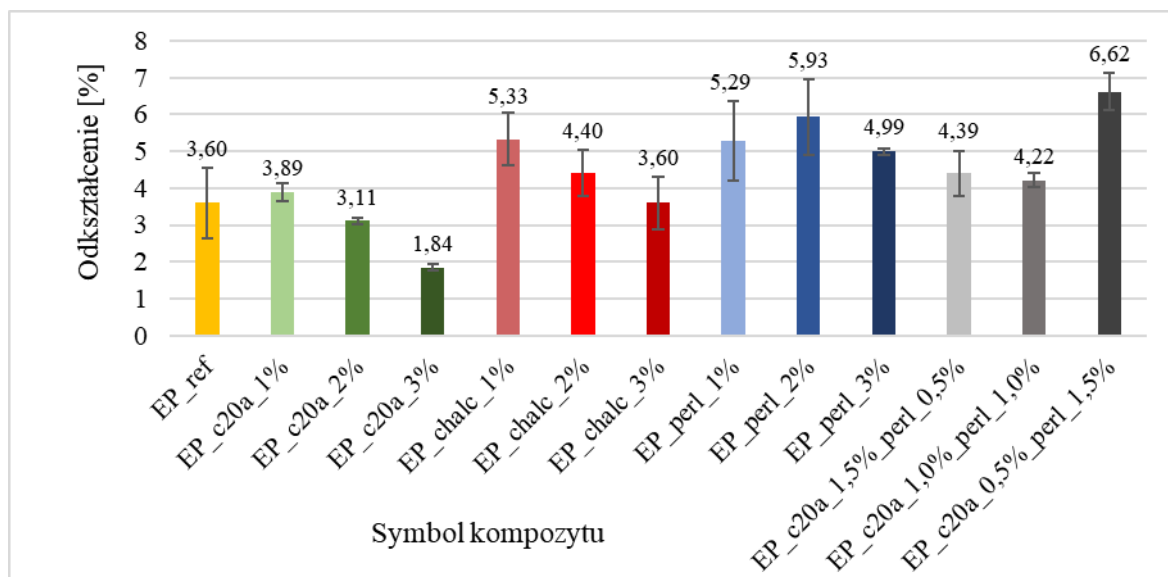
W przypadku modułu zginającego (rys. 25) dodatek napełniaczy wpłynął na pogorszenie sztywności kompozytu, za wyjątkiem próbek zawierających 1% perlitu oraz 2% perlitu i 2% chalcedonitu. Największy spadek sztywności, o 0,38 GPa względem próby referencyjnej, odnotowano dla kompozytu napełnionej 3% chalcedonitu. Wśród kompozytów zawierających dwa rodzaje modyfikatora, największym modułem zginającym (2,40 GPa) charakteryzowała się próbka napełniona w stosunku wagowym 1:1, a najmniejszym (2,25 GPa) w proporcji perlitu i bentonitu 3 do 1.



Rys. 25. Wyniki modułu zginającego dla modyfikowanych kompozytów epoksydowych.

Analogicznie jak w przypadku naprężenia, dodatek napełniacza wpłynął na poprawę odkształcania się kompozycji przy zginaniu (rys. 26). Jednakże wraz ze wzrostem ilości

napelniaacza efekt ten maleje. Zaleznosc ta jest dobrze widoczna dla kompozytów zawierajacych chalcedonit oraz bentonit. W przypadku 2 i 3% dodatku bentonitu, wartosci te sa nizsze w porownaniu do niemodyfikowanej żywicy (3,6%). Największym wzrostem procentowym odkształcenia charakteryzował się kompozyt zawierający perlit i bentonit w stosunku wagowym 3:1 (6,62%) oraz pelit w ilości 2% (5,93%).



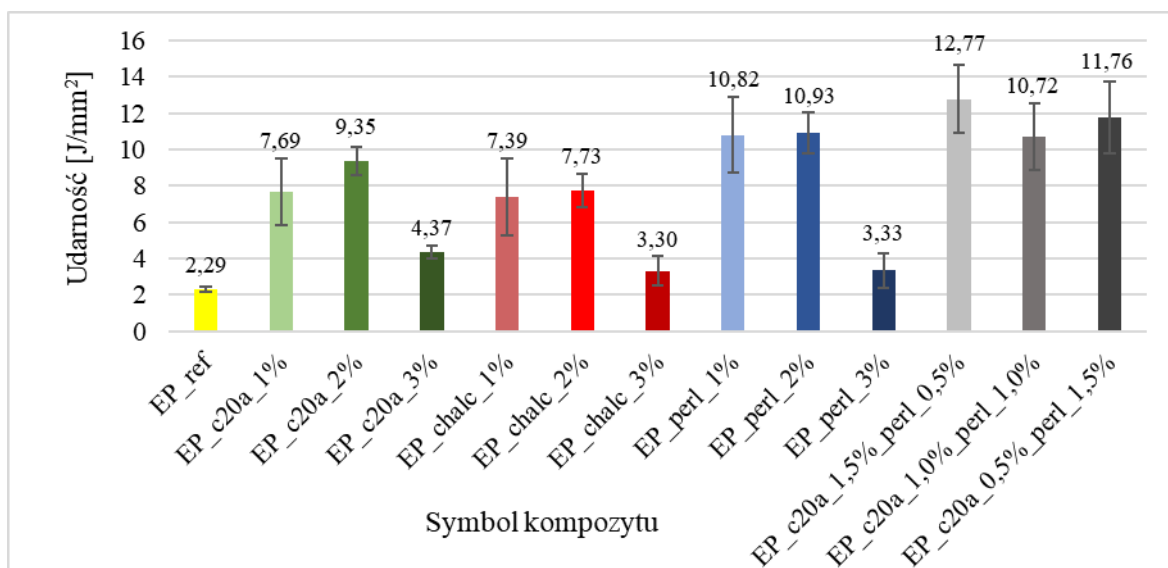
Rys. 26. Wyniki odkształcenia przy zginaniu dla modyfikowanych kompozytów epoksydowych.

Z użytych napelniaaczy, modyfikator perlitowy odznaczył się najlepszym wpływem na poprawę odporności osnowy na zginanie. Najlepsze parametry wytrzymałościowe otrzymano dla kompozytów: zawierajacych 2% wag. perlitu, 1% wag. chalcedonitu i 1% wag. bentonitu. Zwiększenie ilości napelniaacza wpłynęło na zmniejszenie efektu poprawy właściwości, a w przypadku bentonitu nawet na pogorszenie w porownaniu do niemodyfikowanej żywicy. W kompozycjach zawierajacych dwa typy napelniaaczy widoczny jest efekt niwelacji negatywnego wpływu bentonitu na parametry wytrzymałościowe przez perlit. Dodatek perlitu i bentonitu w stosunku masowym 3:1 dawał zbliżony efekt poprawy w porownaniu do kompozycji zawierajacy 2% perlitu.

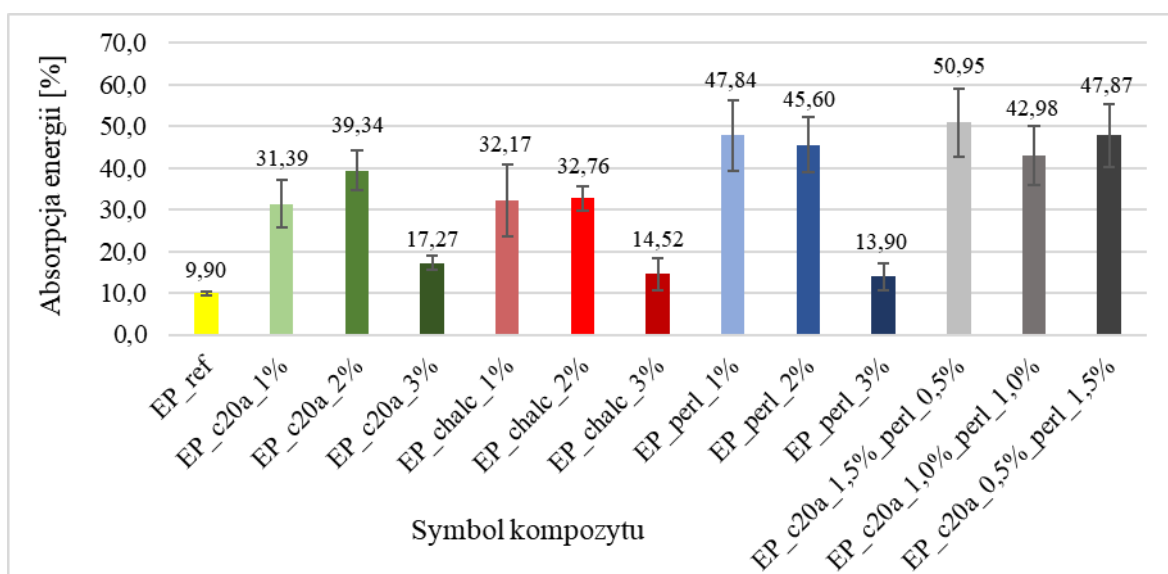
2.5.1.4. Analiza udarności według Charpy'ego

Dodatek wytypowanych napelniaaczy również wpłynął zarówno na poprawę udarności kompozytów (rys. 27) oraz absorbowania przez nie energii udu (rys. 28). Dla każdego typu napelniaacza ilość 2% wag. było wartością, przy której zaobserwowano największą poprawę parametrów. Najwyższymi wartościami udu oraz energii absorpcji odznaczyły się kompozyty zawierajacy perlit (1% i 2%) oraz perlit i bentonit w proporcjach 1:3 oraz 3:1. Przy ilości 3%

wag. dla każdego z napelniaczy, gdzie zaobserwowano znaczny regres. Jednakże wartości udurow i absorpcji energii nadal byly wyzsze w porownaniu do niemodyfikowanej zywy. Spozród uzytych modyfikatorow, chalcedonit, wykazal sie najslabszym wplywem na poprawe parametrów udurowosciowych.



Rys. 27. Wyniki udurow dla modyfikowanych kompozytów epoksydowych.

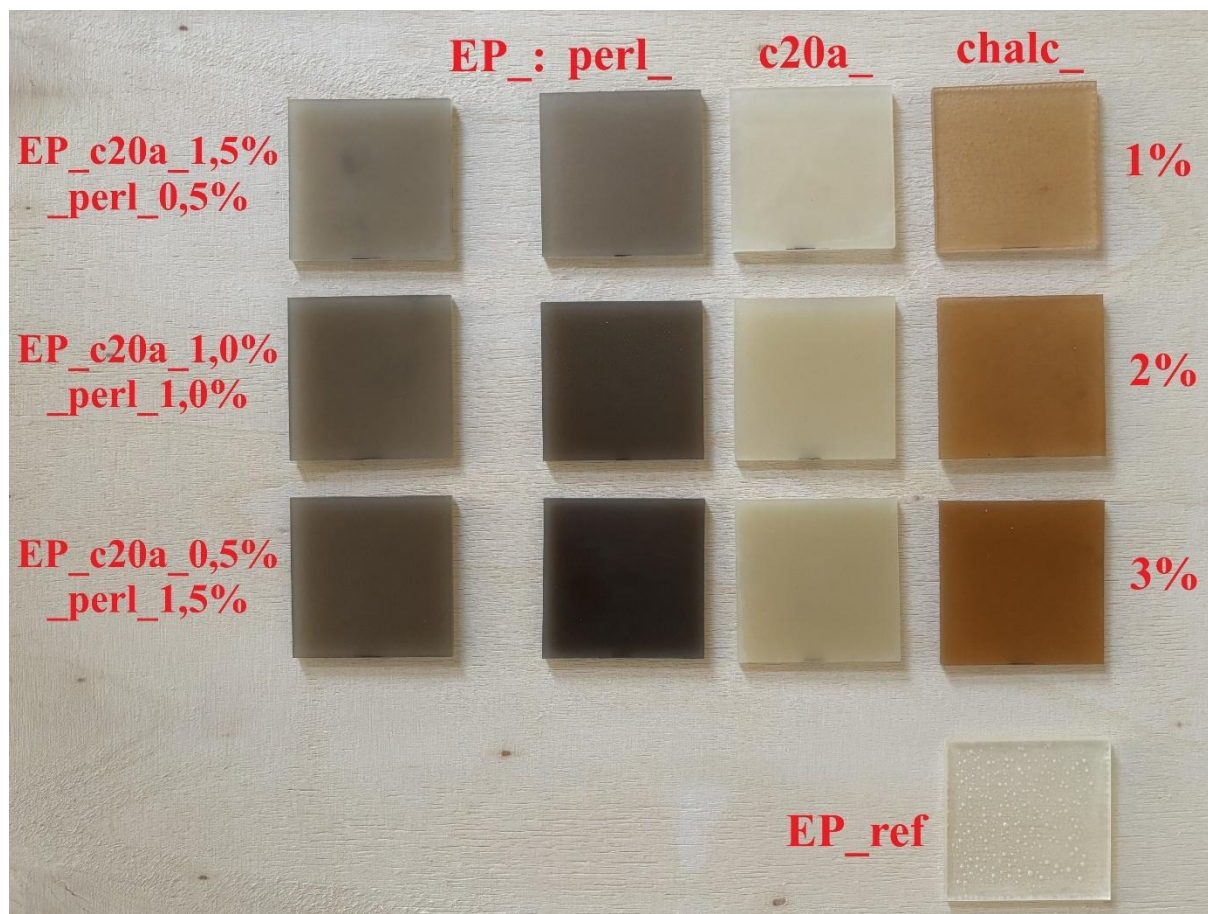


Rys. 28. Wyniki absorpcji energii udurow dla modyfikowanych kompozytów epoksydowych.

2.5.1.5. Analiza przebicia udurowego

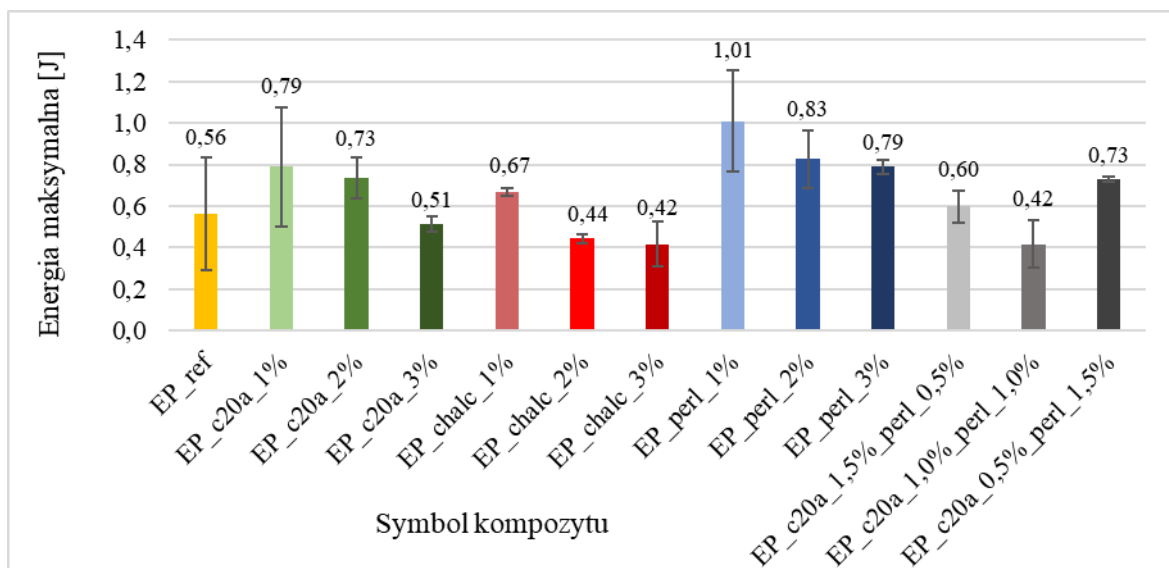
Próbki do badań przebicia udurowego metodą „spadającego grotu” wykonano poprzez utwardzenie, wcześniej przygotowanych kompozycji epoksydowych, utwardzaczem Z1 w ilości 13% wag. Po wymieszaniu utwardzacza i kompozycji, całość odpowietrzono w komorze próżniowej, a następnie odlano do przygotowanych form silikonowych. Po

całkowitym utwardzeniu, próbki rozformowano i umieszczono w suszarce na 6 godzin w temperaturze 70°C w celu dotwardzenia. Tak otrzymane próbki w kształcie płytek o wymiarach 60 × 60 mm (rys. 29), poddano badaniu przebicia uderowego. Na kształtki zrzucano ciężar o całkowitej masie 6 kg z wysokości 50 cm. Do testów użyto półkulistego grota o średnicy 20 mm.



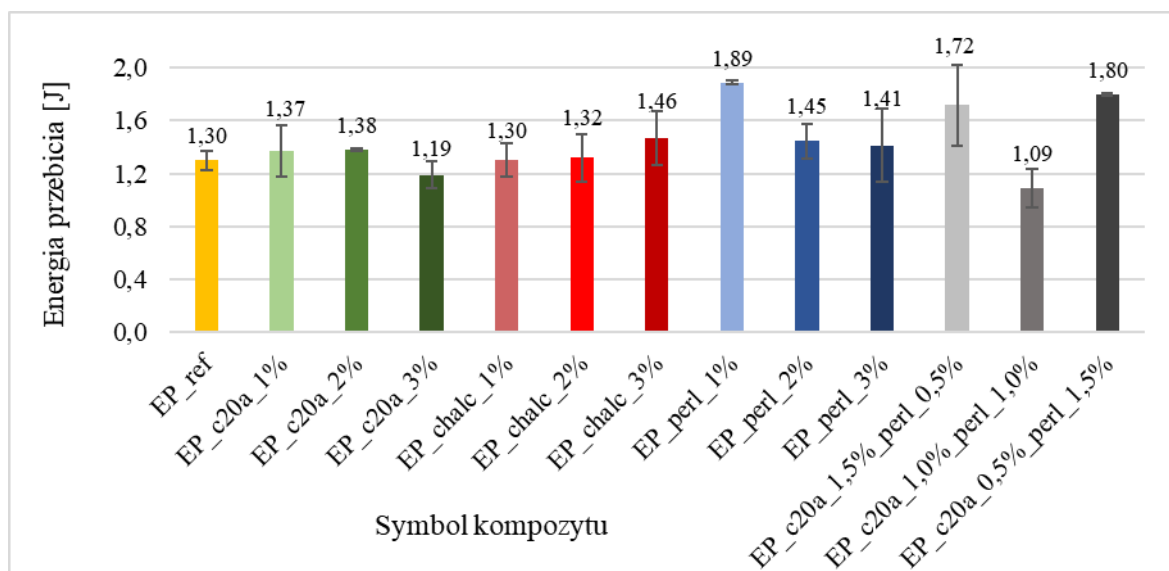
Rys. 29. Próbkki utwardzonej modyfikowanej osnowy przeznaczone do testu na przebicie uderowe.

Wartości energii maksymalnej (rys. 30) dla przebadanych próbek zawierały się w przedziale od 0,42 do 1,01 J. Niemodyfikowana osnowa stanowiąca próbę referencyjną osiągnęła E_m równą 0,56 J. Dla kompozytów modyfikowanych pojedynczym napełniaczem, wartość energii maksymalnej malała wraz ze wzrostem jego ilości. W przypadku kompozytów zawierających 3% bentonitu, 2% i 3% chalcedonitu wartości E_m były niższe w porównaniu do próby referencyjnej. Najlepszym wynikiem (1,1 J) odznaczył się kompozyt z dodatkiem 1% perlitu. W przypadku kompozytów modyfikowanych dwoma rodzajami napełniaczy, najwyższą wartością energii maksymalnej odznaczył się EP_c20a_0,5%_perl_1,5% osiągając wartość 0,73 J. Najgorszy wynik badań (0,42 J) uzyskał kompozyt z dodatkiem bentonitu i perlitu w stosunku wagowym 1:1.



Rys. 30. Energia maksymalna dla utwardzonych modyfikowanych kompozytów epoksydowych.

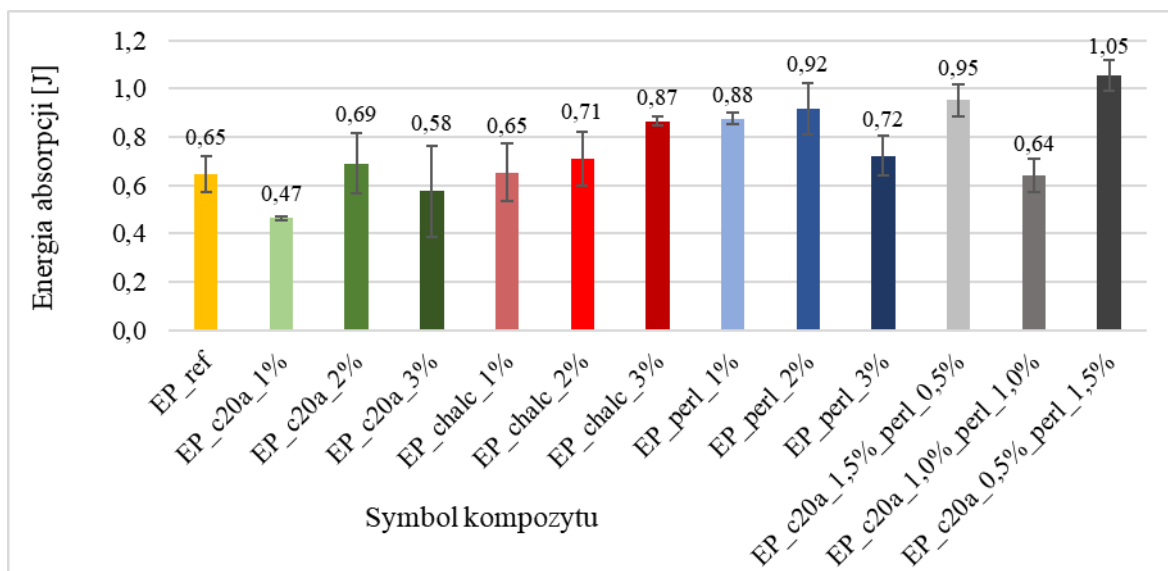
Wartości energii przebicia (rys. 31) oscylowały w zakresie od 1,09 J do 1,89 J. Kompozyt: EP_chalc_1%, EP_chalc_2%, EP_chalc_3% oraz EP_c20a_1%_perl_1% uzyskały niższą lub równą wartość E_p w porównaniu do próby referencyjnej (1,30 J). Najwyższą wartość energii przebicia (1,89 J) uzyskał kompozyt zawierający 1% wag. perlitu. Natomiast dla kompozytów modyfikowanych dwoma rodzajami napelnacza, najwyższy wynik został uzyskany przez kompozyt z dodatkiem bentonitu i perlitu w stosunku wagowym 1:3.



Rys. 31. Energia przebicia dla utwardzonych modyfikowanych kompozytów epoksydowych.

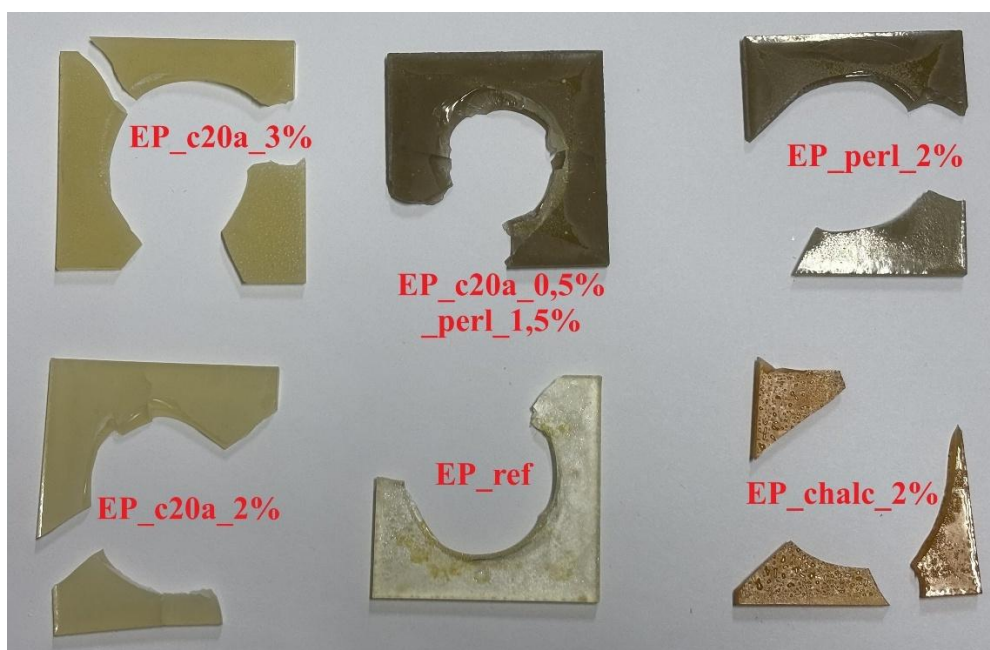
Najlepszą zdolnością absorpcji energii uderzenia (rys. 32) odznaczył się hybrydowy kompozyt EP_c20a_0,5%_perl_1,5% osiągając wartość 1,05 J. Niewiele niższą wartość (o 0,1 J) energii absorpcji uzyskała próbka kompozytu EP_c20a_1,5%_perl_0,5%. W przypadku

kompozytu modyfikowanego jednym rodzajem napelniacza, najwyższą wartość E_a równą 0,92 J uzyskał kompozyt z dodatkiem 2% perlitu. Dla kolejnych kompozytów EP_c20a_1%, EP_c20a_3%, EP_chalc_1% oraz EP_c20a_1,0%_perl_1,0% odnotowano pogorszenie właściwości absorpcyjnych energii uderzenia w porównaniu do próby referencyjnej, której zdolność absorpcji energii wyniosła 0,65 J.



Rys. 32. Energia absorpcji dla utwardzonych modyfikowanych kompozytów epoksydowych.

Test przebicia udarowego metodą „spadającego grotu” wykazał pewną wspólną cechę badanych kompozytów, jaką była ich kruchość. Uderzenie grotu powodowało defragmentację badanej próbki na liczne kawałki- odłamki modyfikowanej osnowy (rys. 33).



Rys. 33. Wygląd wybranych próbek po teście przebicia udarowego metodą „spadającego grotu”.

2.5.2. Wybór rodzaju tkanin do wzmocnienia kompozytu

Wykonano kompozyty na niemodyfikowanej osnowie epoksydowej zawierające wzmocnienie: szklane (K.S), aramidowe (K.A), bazaltowe (K.B), aramidowo-bazaltowe (K.AB) oraz aramidowo-szklane (K.AS). Każdy z kompozytów składał się z 4 warstw wzmocnienia tkaninowego. W przypadku laminatów K.AB i K.AS, zawierają one po dwie warstwy z danego rodzaju wzmocnienia, ułożonego naprzemiennie (rys. 34). Kompozyty zostały wykonane za pomocą technologii infuzji, a do przesycania użyto żywicy EP624 utwardzonej Z1 w stosunku wagowym 100:13. Z tak otrzymanych laminatów wycięto próbki w formie płytek o wymiarach 60×60 mm oraz beleczek o wymiarach 10×80 mm oraz 15×60 mm za pomocą frezarki trójosiowej, w taki sposób aby nie doszło do żadnych uszkodzeń i warstwowych delaminacji kompozytów. Otrzymane próbki poddano badaniom mechanicznym. Wyniki omówiono w rozdziałach 2.5.2.1.- 2.5.2.5. oraz przedstawiono w formie wykresów. W przypadku zginania trójpunktowego oraz przebiccia udarowego dla kompozytów hybrydowych (K.AS i K.AB), badanie przeprowadzano zarówno od strony gdzie zewnętrzną warstwę wzmocnienia stanowiła tkanina bazaltowa/szklana jak i od strony tkaniny aramidowej. Zabieg ten pozwolił na poznanie wpływu kolejności ułożenia warstw na wytrzymałość mechaniczną kompozytu. Symbol (*) znajdujący się przy oznaczeniach K.AB i K.AS oznacza, że zginanie lub przebiccie próbki nastąpiło od strony tkaniny aramidowej.

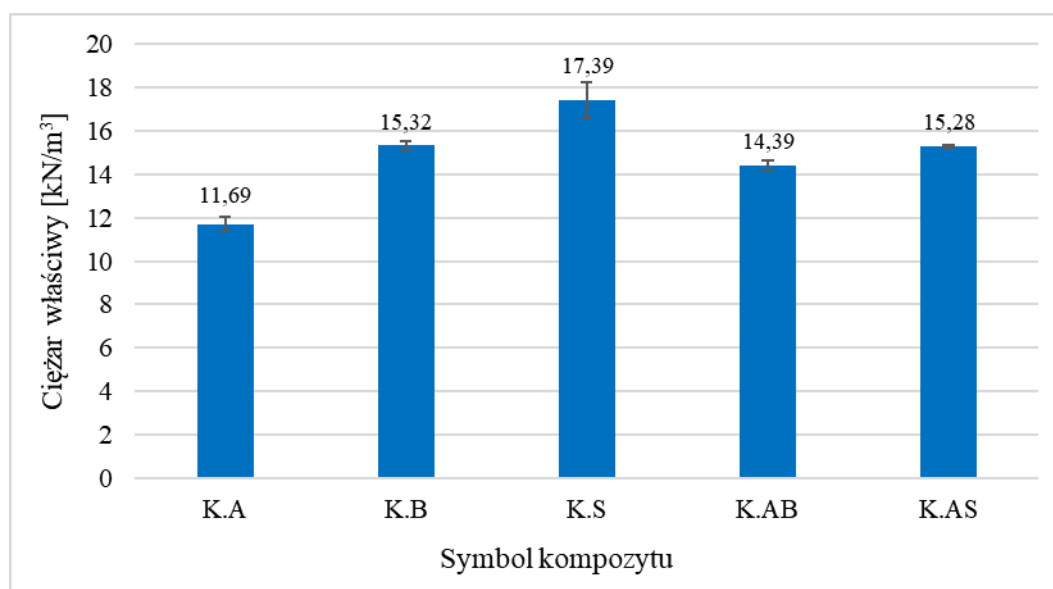


Rys. 34. Budowa struktury wzmocnienia otrzymanych kompozytów wzmocnionych tkaninami: aramidowymi (kolor żółty), bazaltowymi (kolor ciemnobrązowy) oraz szklanymi (kolor jasnoszary) [164].

2.5.2.1. Analiza ciężaru właściwego laminatów

W ostatnich, latach ciężar właściwy pancerzy, w przemyśle zbrojeniowym ma istotne znaczenie na polu walki. Dąży się do otrzymywania jak najlżejszych laminatów i jak najlepszych właściwości mechanicznych. Dlatego w ramach tych badań wyznaczono ciężar właściwy otrzymanych kompozytów obliczając ich gęstość, poprzez pomiar masy oraz zwymiarowanie płytek. Na rysunku 35 zestawiono wartości ciężarów właściwych otrzymanych kompozytów. Najmniejszym ciężarem właściwym cechował się kompozyt zawierający wyłącznie wzmocnienie aramidowe, największym zaś szklane. Hybrydyzacja (jednoczesne

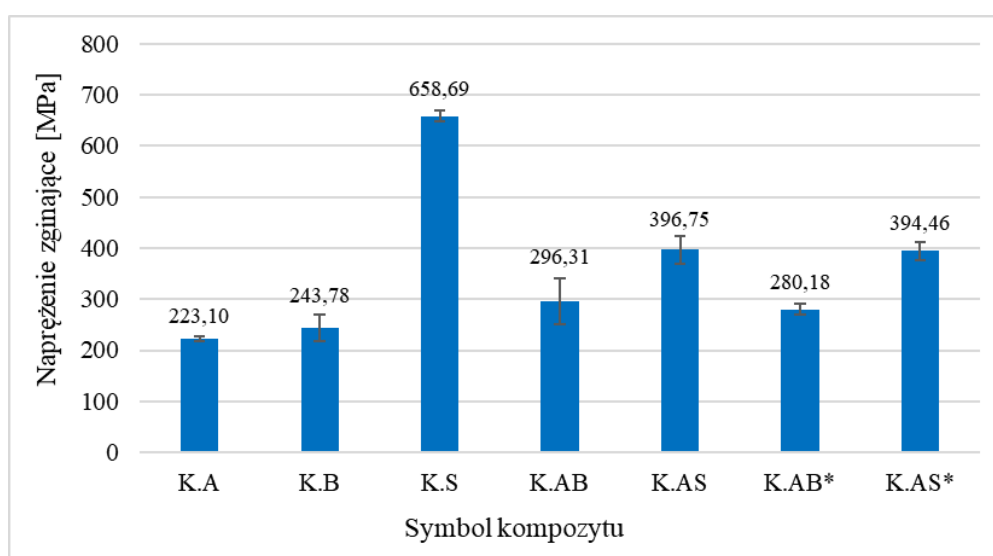
zastosowanie dwóch typów wzmocnienia w kompozycie) wpłynęło na wzrost ciężaru właściwego kompozytu względem K.A. Wadę tą rekompensuje obniżenie kosztów produkcji, ze względu na użycie tańszych rodzajów włókien (bazaltowego lub szklanego). Ze względu na ostateczny ciężar detalu, zastosowanie tkanin bazaltowych do hybrydyzacji wzmocnienia może okazać się lepszym wyborem.



Rys. 35. Wartości ciężaru właściwego badanych kompozytów.

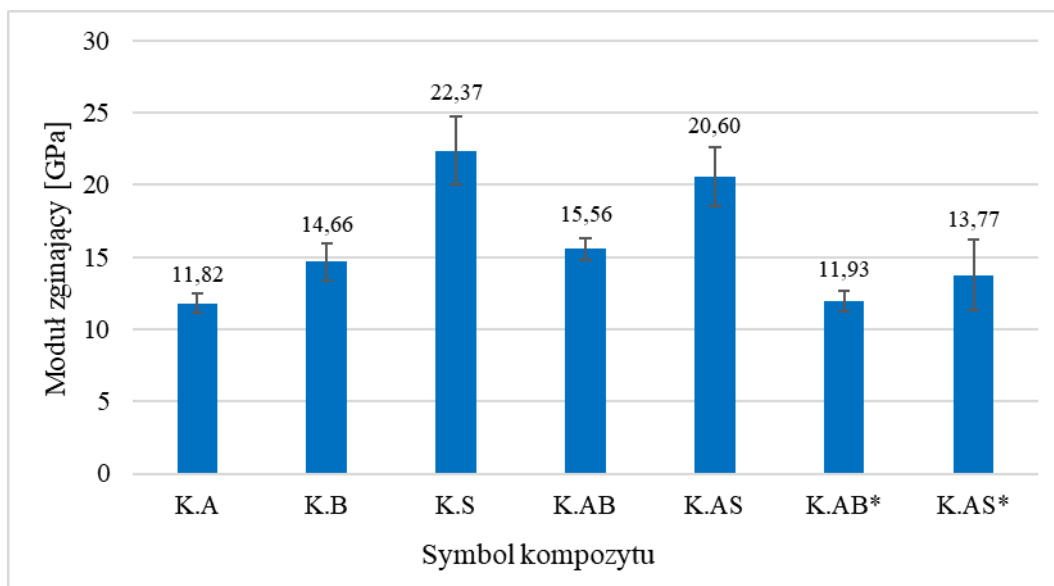
2.5.2.2. Wytrzymałość na trójpunktowe zginanie

Na rysunkach 36-38 przedstawiono wyniki zginania trójpunktowego otrzymanych kompozytów. Najwyższą wytrzymałość i moduł zginający wykazywały kompozyty wzmocnione całkowicie lub częściowo tkaniną szklaną.



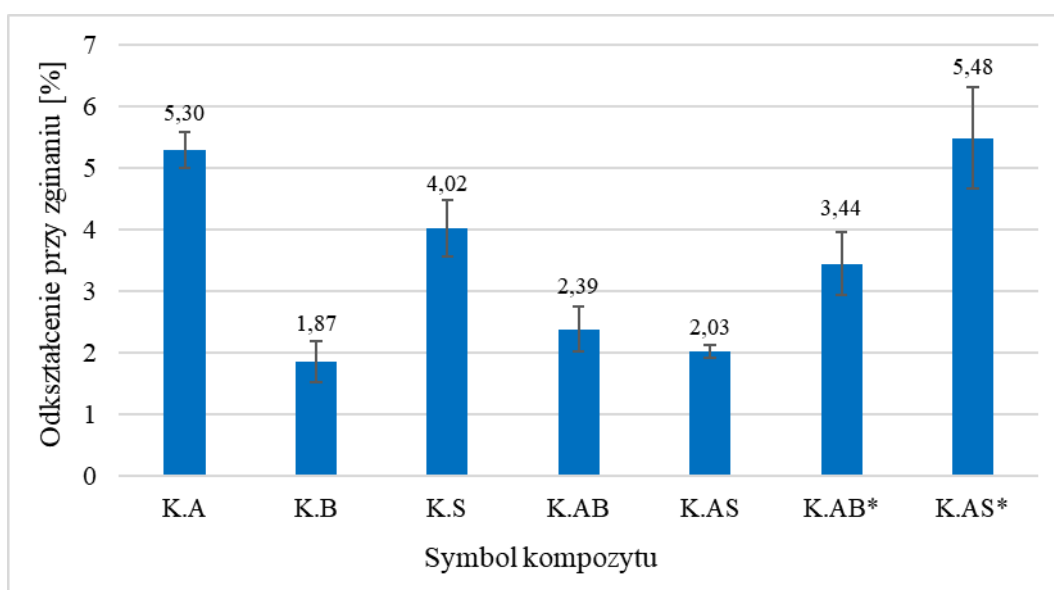
Rys. 36. Wyniki badania wytrzymałości na zginanie trójpunktowe kompozytów.

Ponadto, kompozyt K.S posiadał lepszą o 4% odkształcalność w porównaniu do kompozytów zawierających wzmocnienia bazaltowe. Spośród wszystkich kompozytów, najwyższą odkształcalność osiągnęły próbki kompozytów K.AS* oraz K.A. Jednakże kompozyt aramidowy odznaczył się najniższą wytrzymałością na zginanie wynoszącą 223,10 MPa oraz modułem zginającym na poziomie 11,82 GPa.



Rys. 37. Wartości modułu zginającego badanych kompozytów.

Hybrydyzacja włóknami bazaltowymi i szklanymi zwiększyła wytrzymałość i moduł zginający odpowiednio o 27,2% i o 31,6% dla kompozytu K.AB, oraz o 77,8% i 74,3% dla kompozytu K.AS, w porównaniu do kompozytu wzmocnionego wyłącznie tkaniną aramidową.

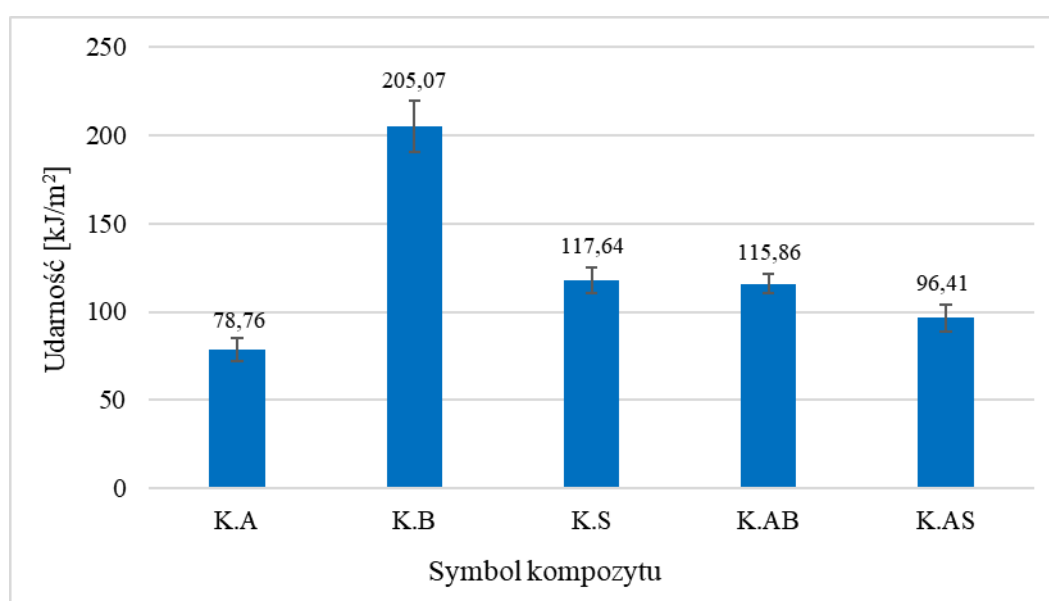


Rys. 38. Wartości odkształcenia przy zginaniu badanych kompozytów.

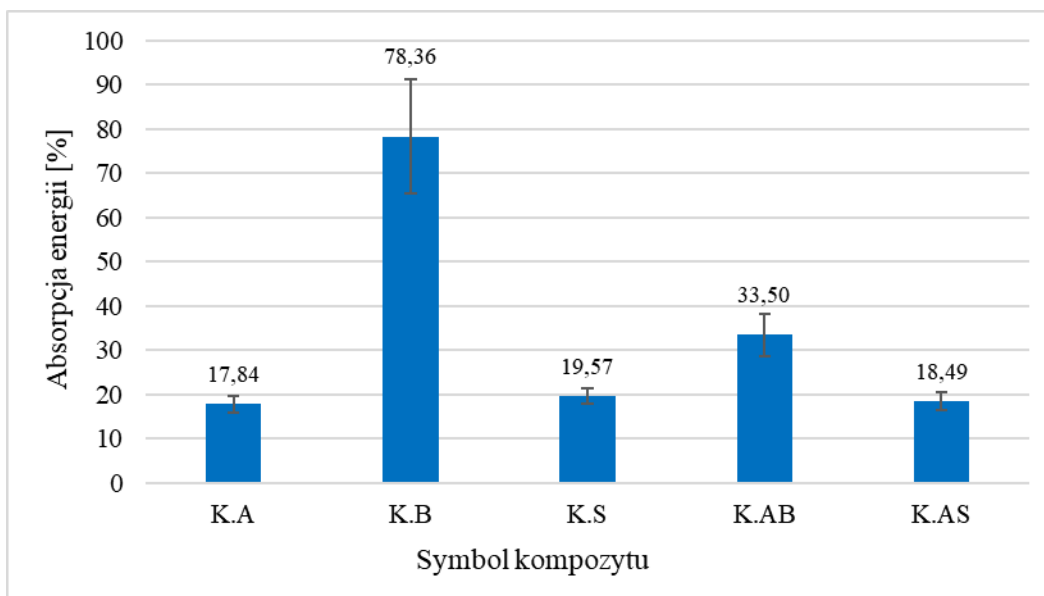
Biorąc pod uwagę stronę, od której poddawano kompozyty hybrydowe zginaniu, nieznacznie gorszą wytrzymałością oraz zauważalnie niższym modułem odznaczyły się kompozyty hybrydowe poddawane badaniu od strony wzmocnienia aramidowego. Jednakże stopień odkształcenia K.AS* i K.AB* był zdecydowanie większy. Procent odkształcenia dla K.AS* był ponad 2,5 krotnie większy od K.AS. Hybrydyzacja wzmocnienia aramidowego i bazaltowego umożliwiła zredukowanie kruchości włókien bazaltowych, co w efekcie podniosło moduł i wytrzymałość na zginanie tego kompozytu. Analogiczny, lecz wyraźnie lepszy efekt w odniesieniu do wytrzymałości i modułu zginającego, uzyskano po hybrydyzacji włókien aramidowych z włóknami szklanymi.

2.5.2.3. Udarność według Izoda

Spośród testowanych kompozytów, K.B wykazał najwyższą udarność (rys. 39) oraz najwyższą absorpcję energii (rys. 40), osiągając odpowiednio wartości aż 205,1 kJ/m² i 79,4%. Najgorsze rezultaty badań uzyskano dla kompozytu K.A, którego udarność wynosiła 78,8 kJ/m², a stopień absorpcji energii uderzenia osiągnął wartość 17,8%. Hybrydyzacja wzmocnienia przyczyniła się do poprawy udarności oraz absorpcji energii w porównaniu do kompozytu wzmocnionego wyłącznie tkaniną aramidową. Porównując hybrydowe kompozyty K.AB i K.AS, znacznie lepsze wyniki uzyskano w przypadku pierwszego z nich. Hybrydowy kompozyt aramidowo-bazaltowy osiągnął udarność zbliżoną do laminatu szklanego oraz wyższą od kompozytu K.AS o około 20 kJ/m². Dodatkowo poziom absorpcji energii wyniósł 33,5% dla kompozytu K.AB, podczas gdy dla K.S i K.AS wartości te nie przekroczyły 20%.



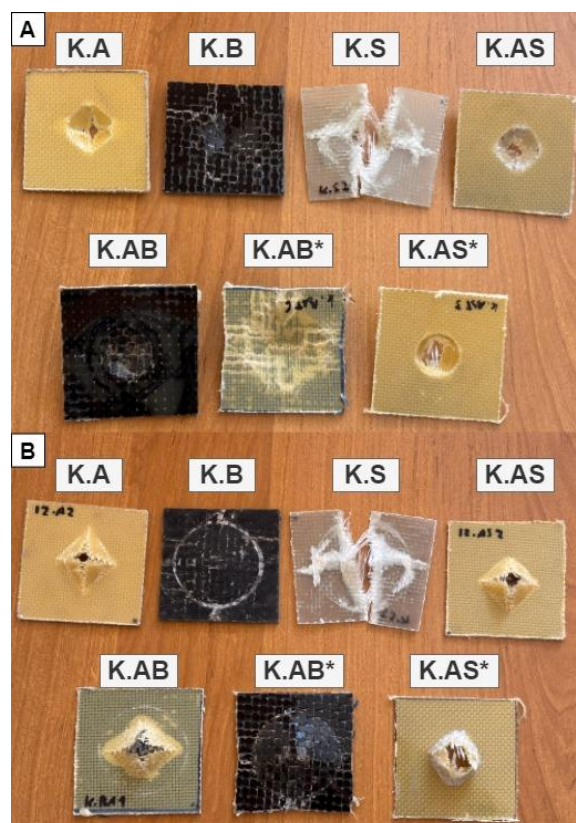
Rys. 39. Wyniki badań udarności wg Izoda otrzymanych hybrydowych kompozytów.



Rys. 40. Obliczona absorpcja energii uderzenia młotem 5J dla badanych kompozytów w metodzie Izoda.

2.5.2.4. Przebicie udarowe- „metodą spadającego grotu”

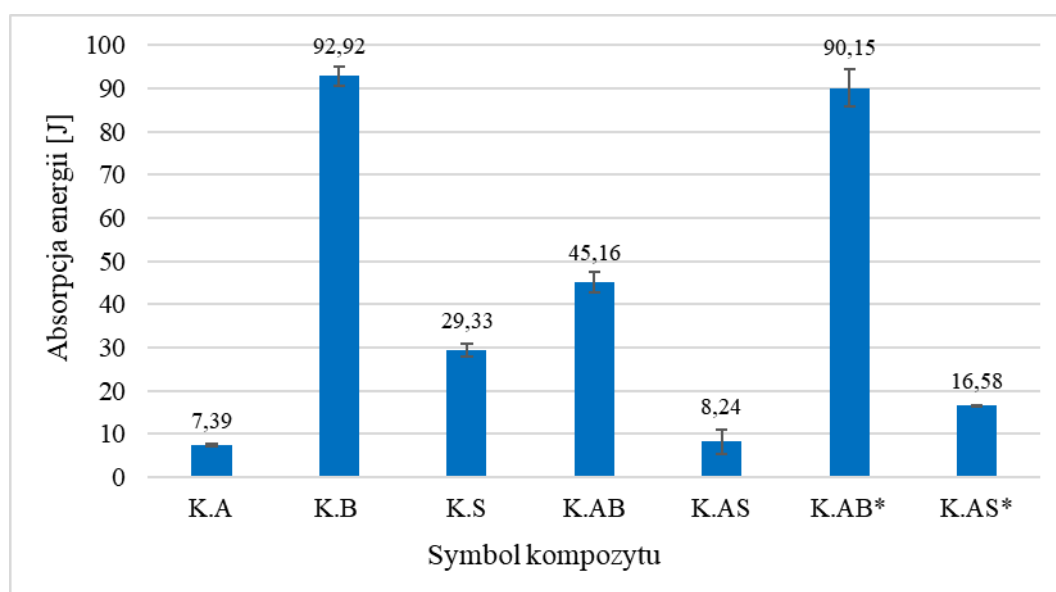
W teście przebicia udarowego perforacje wystąpiły we wszystkich badanych kompozytach, z wyjątkiem K.B oraz K.AB* (Rys. 41). Rysunek 42 przedstawia ilość energii uderzenia, która została zaabsorbowana przez poszczególne laminaty.



Rys. 41. Wygląd próbek po teście przebicia udarowego metodą „spadającego grotu”, A-od strony uderzenia, B-spód próbki.

Dla kompozytu K.B, energia uderzenia została pochłonięta w 96% (92,92 J), a w przypadku K.AB* absorpcja wyniosła około 93% (90,15 J). Tak wysoka zdolność absorpcyjna tych kompozytów znalazła swoje odzwierciedlenie w wyglądzie próbek, u których nie zaobserwowano perforacji.

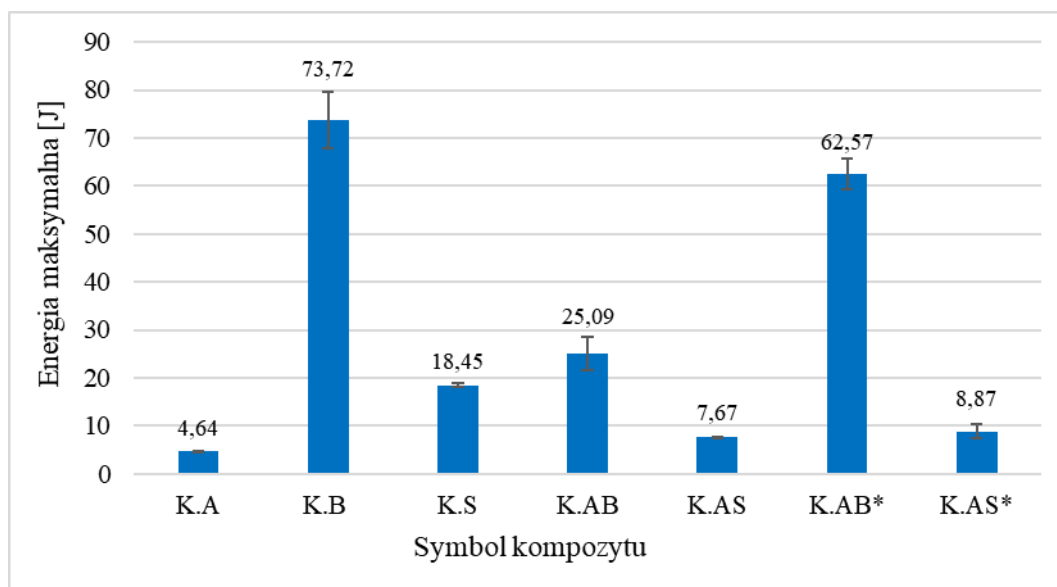
Kompozyt hybrydowy aramidowo-bazaltowy „uderzany od strony tkaniny bazaltowej” pochłonął 46,7% energii uderzenia czyli o 37,77 J więcej w porównaniu do kompozytu K.A i o połowę mniej w stosunku do tego samego laminatu, uderzanego od strony tkaniny aramidowej (rys. 42). W przypadku K.AS nie zaobserwowano realnej poprawy. Wzrost ilości pochłoniętej energii wyniósł jedynie 0,85 J. Natomiast dla K.AS* wartość zaabsorbowanej energii wyniosła 16,58 J, tj. dwukrotnie więcej niż w przypadku K.AS. Zarówno u kompozytów hybrydowych aramidowo-bazaltowych jak i aramidowo-szklanych zaobserwowano tą samą zależność, która dowodzi, że kolejność ułożenia warstw wzmocnienia ma znaczenie i jej odpowiedni dobór może podwoić skuteczność balistyczną kompozytów.



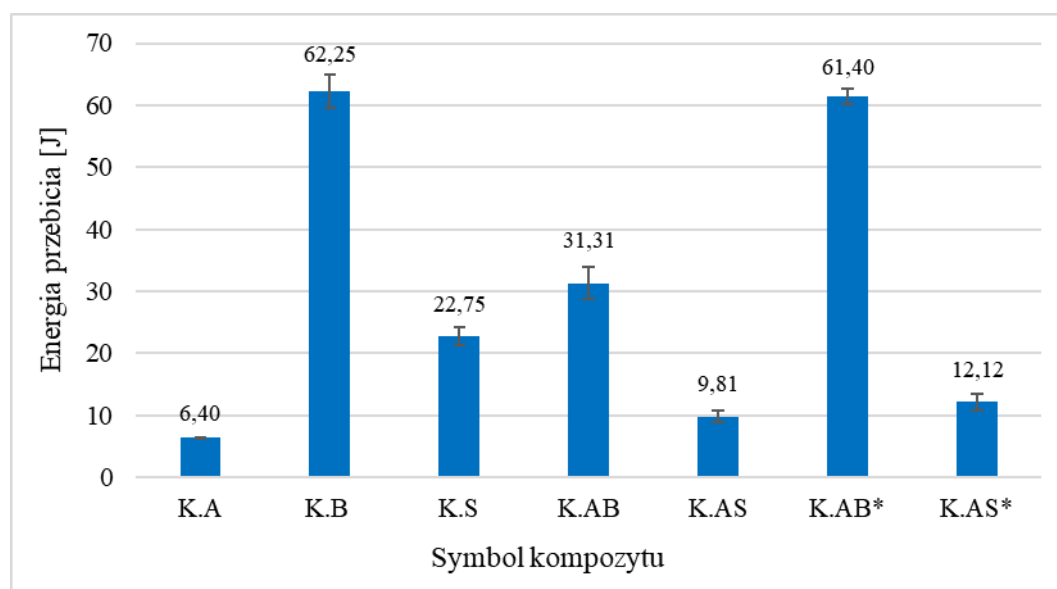
Rys. 42. Zaabsorbowana przez kompozyty energia w teście przebiccia udarowego metodą „spadającego grotu”.

Najwyższe wartości energii maksymalnej i przebiccia (Rys. 43 i 44) osiągnęły próbki K.B oraz K.AB* natomiast najniższe K.A. Laminaty hybrydowe K.AB(*) i K.AS(*), zarówno pod względem maksymalnej energii, jak i przebiccia, uzyskały wyższe wartości w porównaniu do K.A. Co więcej, w przypadku laminatów hybrydowych wartości energii uzyskane przez K.AB(*) były znacznie wyższe niż przez K.AS(*). Pokazuje to, że właściwości udarowe wzmocnienia bazaltowego mają zasadniczy wpływ, podczas gdy właściwości wzmocnienia szklanego są małe. Chociaż dla kompozytu K.S zarejestrowano wyższe wartości energii niż dla

K.A, doszło do znaczącego uszkodzenia próbek, powodując ich przepołowienie. Wielkość oraz kształt perforacji K.A były porównywalne z perforacjami K.AB(*) i K.AS(*)



Rys. 43. Wyznaczona maksymalna energia uderu badanych kompozytów.



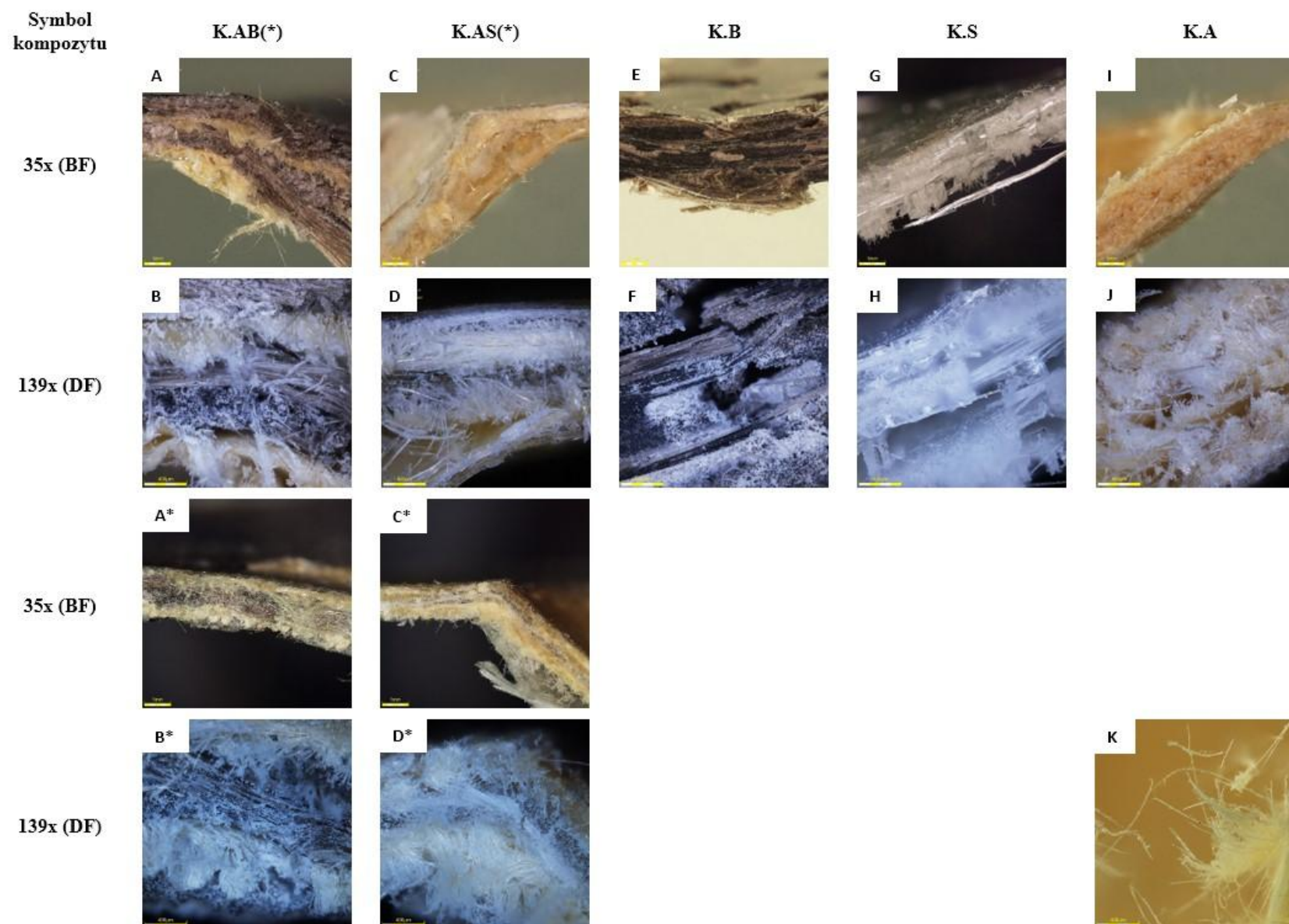
Rys. 44. Wyznaczona energia przebicia badanych kompozytów.

2.5.2.5. Analiza strukturalna próbek po teście przebicia uderowego

Obrazy mikroskopowe uzyskano przy powiększeniu 35× przy użyciu techniki jasnego pola (BF) (rys. 45 A, A*, C, E, G, I) oraz 139× przy użyciu techniki ciemnego pola (DF) (rys. 45 B, B*, D, F, G, J, K). Delaminacja międzywarstwowa była widoczna na każdej próbce, przy czym największy stopień delaminacji wystąpił w kompozytach hybrydowych K.AS i K.AB (rys. 45 A i C). W przypadku układów hybrydowych zdecydowanie mniejszą delaminację posiadały

próbki uderzane od strony wzmocnienia aramidowego (rys. 45 A*-D*). W laminacie K.AB* zaobserwowano pęknięcia części włókien bazaltowych wchodzący w skład przędzy (rys. 45 B*). W przypadku K.AS* widoczne było rozwarstwienie zewnętrznej warstwy tkaniny szklanej, a także złamanie i rozerwanie przędzy szklanej w warstwie wewnętrznej (rys. 45 C* i D*). Najmniejsza delaminacja miała miejsce w próbce K.AB* i K.B. Rysunek 45 F pokazuje pęknięcie i rozciągnięcie włókien bazaltowych, spowodowane uderzeniem grotu. Dodatkowo można zauważyć, że K.B i K.AB(*) mają dobre przesycenie włókien żywicą epoksydową. W przypadku kompozytu K.AB (rys. 45 B), oprócz delaminacji, widoczna była delaminacja wewnątrzwarstwowa tkaniny bazaltowej umieszczonej między warstwami aramidowymi. Dla kompozytu K.S, uderzenie spowodowało przecięcie próbki na pół (rys. 41), co skutkowało złamaniem i rozerwaniem włókien szklanych oraz delaminację widoczną na rysunku 45 G i H. W próbce K.A widoczna była fibrylacja charakterystyczna dla włókien aramidowych (rys. 45 K).

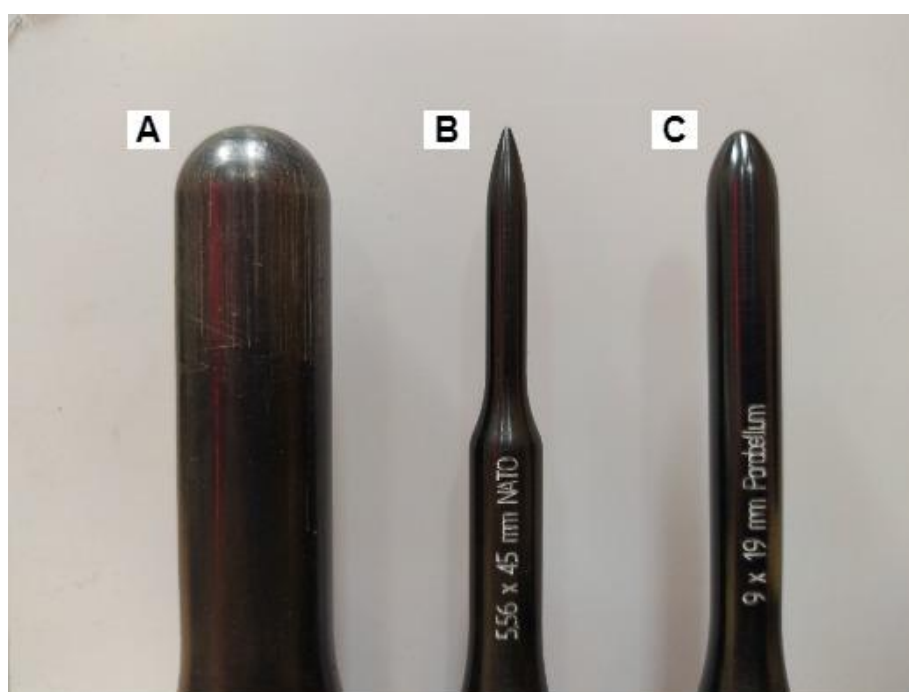
Na podstawie opisanych w niniejszym rozdziale badań opracowano i opublikowano artykuł w czasopiśmie naukowym, autorstwa K. Czecha i in. pt.: „Hybrid polymer composites with enhanced energy absorption” [164].



Rys. 45. Obrazy mikroskopowe kompozytów po badaniach udarności. Dla zdjęć A, A*, C, C*, E, G, I zastosowano powiększenie 35× wykonane techniką jasnego pola (BF). Natomiast zdjęcia B, B*, D*, F, H, J, K wykonano w powiększeniu 139× techniką ciemnego pola (DF).

2.5.3. Wpływ kolejności (sekwencji) ułożenia tkanin w kompozycie oraz średnicy grotu na właściwości balistyczne w tym perforację kompozytów

Na podstawie analizy wyników badań z rozdziału 2.5.2., stwierdzono, że kompozyty zawierające wzmocnienie bazaltowe oraz aramidowo-bazaltowe odznaczyły się wysoką wytrzymałością na uderzenia i zdolnością do pochłaniania energii uderzenia. Ponadto zauważono, że kolejność ułożenia wzmocnienia ma znaczny wpływ na właściwości balistyczne materiału. Tym samym wykazano potrzebę rozszerzenia tych badań, które pozwolą na otrzymanie pełnego obrazu wpływu sekwencjonowania wzmocnienia na właściwości balistyczne. Postanowiono także zbadać czy te zależności, wynikające z rodzaju zastosowanego ułożenia tkanin, będą tożsame dla różnych średnic grotów. W tym celu, do badań przebicia udarowego kompozytów oprócz znormalizowanego grotu o średnicy 20 mm, użyto specjalnie wykonane grot o średnicy 9 i 5,56 mm oraz kształcie, mającym imitować pociski pistoletowe 9 × 19 mm Parabellum oraz karabinowe 5,56 × 45 mm NATO (rys. 46). Pozwoliło to na zbadanie wpływu samych grotów (rodzaju kalibru pocisku) na właściwości balistyczne kompozytów, w tym stopnia ich perforacji. W niniejszym rozdziale opisano proces otrzymywania kompozytów, przeprowadzone badania oraz uzyskane wyniki, które znalazły odzwierciedlenie w artykule naukowym autorstwa K. Czecha i M. Oleksego pt.: „Innovative method for studying impact energy absorption of hybrid polymer composites used in the defence industry” [259].



Rys. 46. Typy grotów: A- półkulisty o średnicy 20 mm, B- 5,56 × 45 mm NATO, C- 9 × 19 mm Parabellum [259].

Przy użyciu metody worka próżniowego, wykonano trzy kompozyty, z których każdy składał się z sześciu warstw tkaniny. Pierwszy kompozyt służył jako próbka referencyjna, wzmocniona wyłącznie tkaniną aramidową (K.A). Kolejne dwa kompozyty były hybrydami aramidowo-bazaltowymi – w jednym dwa rodzaje warstw wzmacniających były ułożone naprzemiennie (K.AB(BA)-a), a w drugim zgrupowane razem (K.AB(BA)-t). Z każdej płyty laminatowej wycięto próbki o wymiarach 80×80 mm przy użyciu frezarki trójosiowej (rys. 47), a następnie poddano je testom na przebicie udarowe oraz analizie mikroskopowej. Na próbki upuszczano grot z obciążeniem o łącznej masie 17 kg z wysokości 1m.

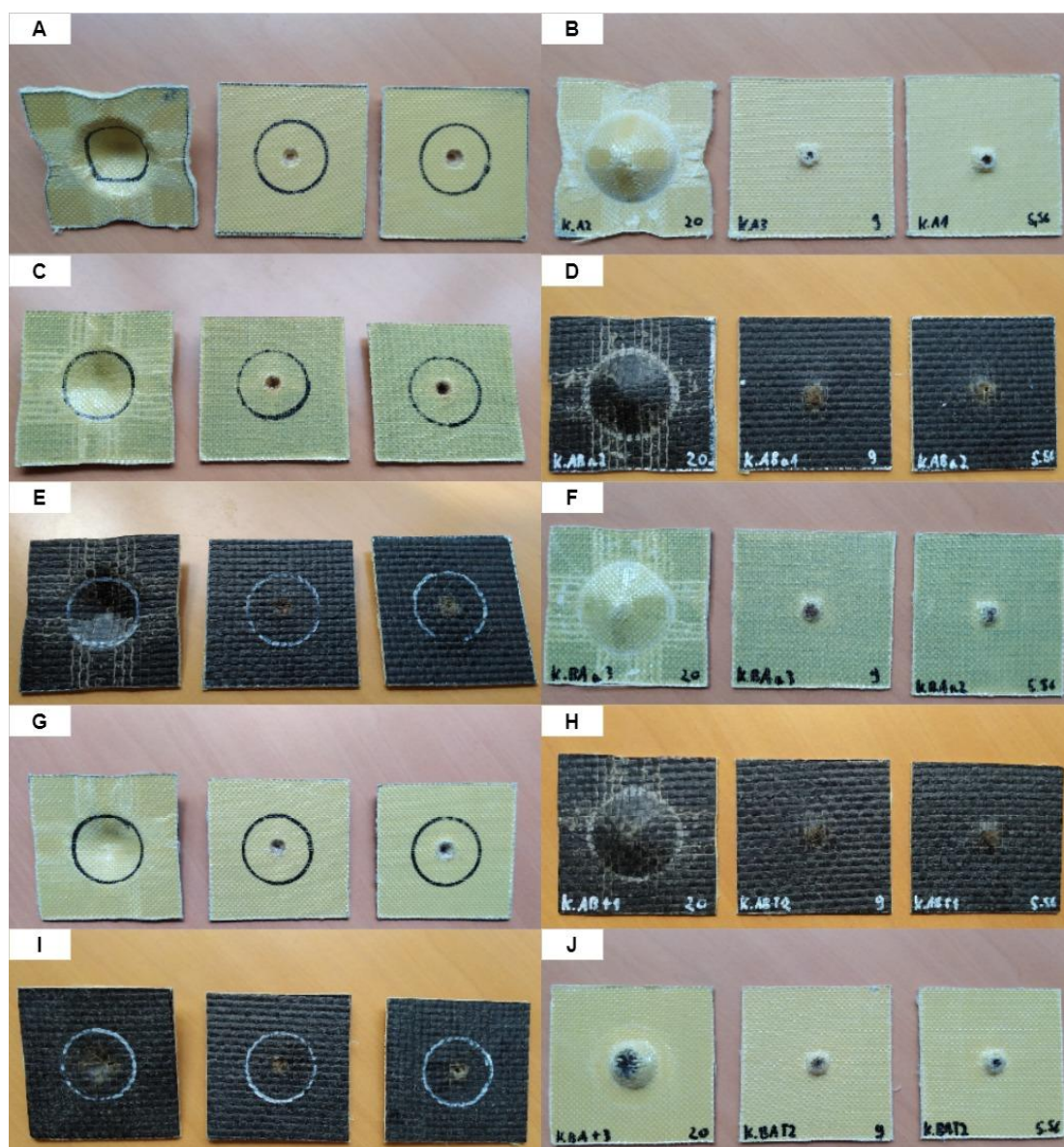


Rys. 47. Wygląd próbek użytych w teście przebicia udarowego: A – kompozyt aramidowy, B – kompozyt aramidowo-bazaltowy z warstwami ułożonymi grupowo, C – kompozyt aramidowo-bazaltowy z naprzemiennie ułożonymi warstwami [259].

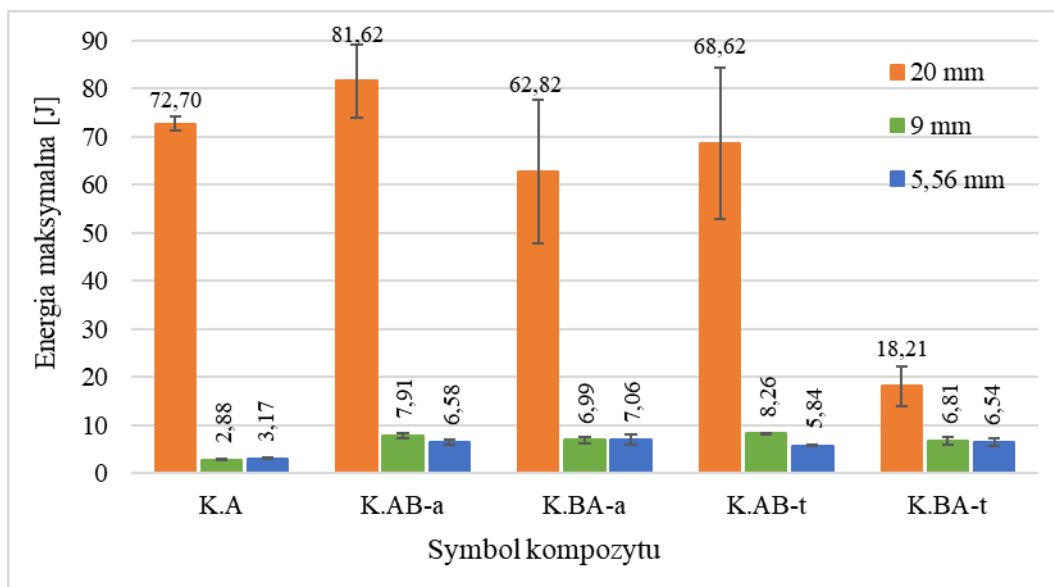
Jak wspomniano powyżej, w teście oceniano również wpływ średnicy (rodzaju) użytego grotu oraz różnych konfiguracji ułożenia wzmocnień na właściwości udarowe próbek. W tym celu hybrydowe kompozyty K.AB(BA)-a oraz K.AB(BA)-t podzielono na grupy w zależności od strony, z której zadano uderzenie. Próbki, w które uderzono od strony zewnętrznej warstwy aramidowej, oznaczono symbolem K.AB-a dla konfiguracji naprzemiennej oraz K.AB-t dla konfiguracji grupowej. W przypadku próbek, w które uderzono od strony warstwy bazaltowej, próbki oznaczono odpowiednio jako K.BA-a oraz K.BA-t.

2.5.3.1. Ocena właściwości balistycznych- test przebicia udarowego

W tym badaniu zastosowano trzy typy grotów (20 mm, 9 mm oraz 5,56 mm). Każdy grot testowano na pięciu próbkach dla każdej grupy i wariantu kompozytów (K.A, K.AB-a, K.AB-t, K.BA-a, K.BA-t). Aby oznaczyć typ użytego grotu, zastosowano symbole: _20, _9, _5.56, odpowiadające średnicom grotów. Na przykład symbol K.BA-a_9 oznacza serię testów na próbkach hybrydowego kompozytu aramidowo-bazaltowego o konfiguracji naprzemiennej, uderzonych grotem o średnicy 9 mm (Parabellum) od strony bazaltowego wzmocnienia. Wszystkie próbki użyte w teście zostały zważone, aby określić ich średnią masę. Wygląd próbek z każdej serii po teście pokazano na rysunku 48. Masy oraz wyniki poszczególnych energii uzyskane z testu przebicia udarowego przedstawiono na rysunkach 49–52.

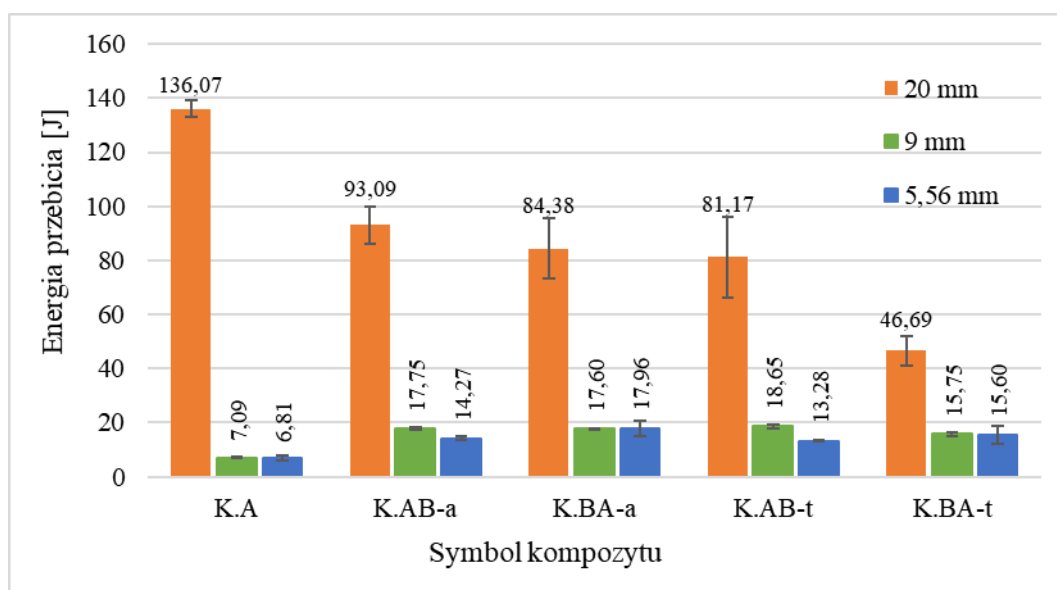


Rys. 48. Wygląd kompozytów po teście przebicia udarowego. Kolejno od strony przedniej (uderzenia) i tylnej dla: K.A – A i B, K.AB-a – C i D, K.BA-a – E i F, K.AB-t – G i H oraz K.BA-t – I i J [259].



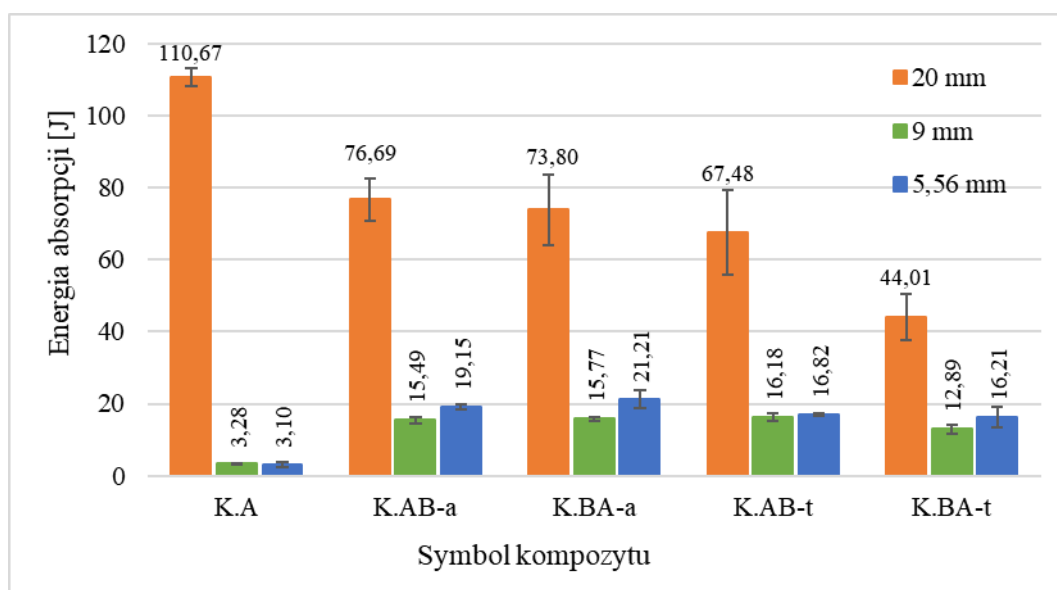
Rys. 49. Wartości energii maksymalnej dla zbadanych kompozytów.

Analiza wyników energii pozwoliła na zaobserwowanie zależności wartości energii od średnicy użytego grotu. Kształtki trafione grotem 20 mm uzyskały wyższe wartości energii maksymalnej (rys. 49) oraz przebicia (rys. 50) w porównaniu do próbek uderzonych pozostałymi grotami. Warto nadmienić, że wartości energii dla próbek zbadanych grotem 5,56 i 9 mm były do siebie bardzo zbliżone. Dla energii zaabsorbowanej (rys. 51) najwyższe wartości absorpcji energii uzyskały również próbki testowane grotem 20 mm. Dla kompozytów hybrydowych uderzonych grotem 5,56 mm wartości zaabsorbowanej energii były wyższe niż dla próbek uderzonych 9 mm.



Rys. 50. Wartości energii przebicia dla zbadanych kompozytów.

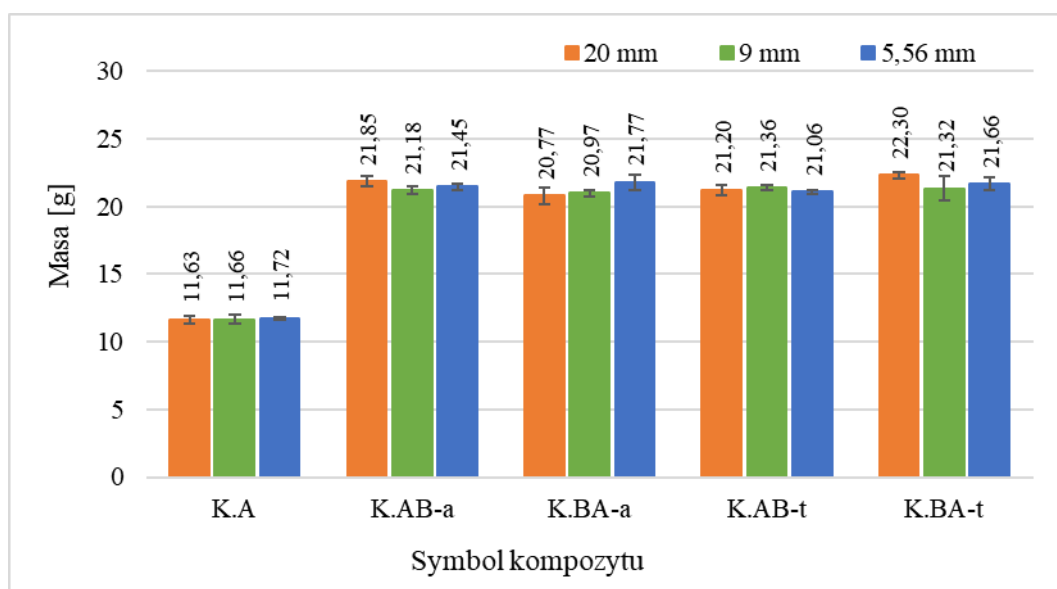
W przypadku kompozytów aramidowo-bazaltowych uderzonych 20 mm grotem, najwyższe wartości energii maksymalnej (rys. 49), przebicia (rys. 50) oraz absorpcji (rys. 51) uzyskały kompozyty K.AB-a. Najgorszymi właściwościami udarnościowymi odznaczył się kompozyt K.BA-t, którego wartości energii były znacznie niższe od pozostałych. Wartość energii maksymalnej K.BA-t była ponad 3 krotnie niższa od K.BA-a (drugi najgorszy wynik). W przypadku absorpcji energii uderzenia wartość ta była 1,5 razy mniejsza dla K.BA-t od wartości uzyskanej przez K.AB-t. Spośród kompozytów uderzonych grotami 9 mm najwyższą energię maksymalną, przebicia oraz absorpcji posiadały kompozyty K.AB-t. Natomiast odwrotną sytuację zaobserwowano dla próbek K.AB-t uderzonych grotem 5,56 mm, dla których wartości energii były najniższe w porównaniu do pozostałych hybryd. Zbliżonymi wartościami energii przebicia i absorpcji odznaczały się próbki K.AB-a oraz K.BA-a. Najslabszy wyniki osiągnęły ponownie K.BA-t, za wyjątkiem K.BA-t_5,56, dla których energia przebicia (15,60 J) była drugą najwyższą wartością wśród kompozytów hybrydowych, a energia maksymalna (6,54 J) była praktycznie równa wartości uzyskanej przez K.AB-a (6,58J).



Rys. 51. Wartości energii zaabsorbowanej dla zbadanych kompozytów.

Analizując otrzymane wyniki pod kątem użytego grotu zauważono, że wartości energii otrzymane z wykorzystaniem grotów 9 i 5,56 mm dały względem siebie porównywalne wyniki ale odmienne w porównaniu do danych otrzymanych z grotu 20 mm. Najlepszym przykładem są wartości energii dla K.A_20 (najlepszy wynik) i dla K.A_9 i K.A_5,56 (najgorszy wynik). Porównując wynik dla kompozytów aramidowo-bazaltowych, na uwagę zasługuje fakt, że lepszymi właściwościami udarnościowymi odznaczyły się kompozyty hybrydowe obu układów

wzmocnienia, które zostały uderzone od „strony aramidu”. Kolejną zależność zauważono, porównując między sobą kompozyty układu naprzemiennego i grupowego wzmocnienia. Dla wszystkich rodzajów użytych grotów, różnica między wartościami energii dla K.AB-a i K.BA-a była mniejsza (z wyjątkiem E_p i E_a dla grotu 5,56 mm) w porównaniu do pary K.AB-t i K.BA-t. Porównując skuteczność balistyczną dwóch układów hybrydowych należy wziąć pod uwagę efekt całościowy (uderzenia zadawane z obu stron kompozytu). Pomimo osiągniętych przez K.AB-t (reprezentant układu grupowego) wysokich wartości energii, całościowo zdecydowanie lepszymi właściwościami udarnościowymi charakteryzowały się kompozyty posiadające układ naprzemienny. Jak wspomniano różnica między wartościami energii dla K.AB-a i K.BA-a była mniejsza w porównaniu do pary K.AB-t i K.BA-t, dzięki czemu zapewnia jednakową ochronę z każdej strony.

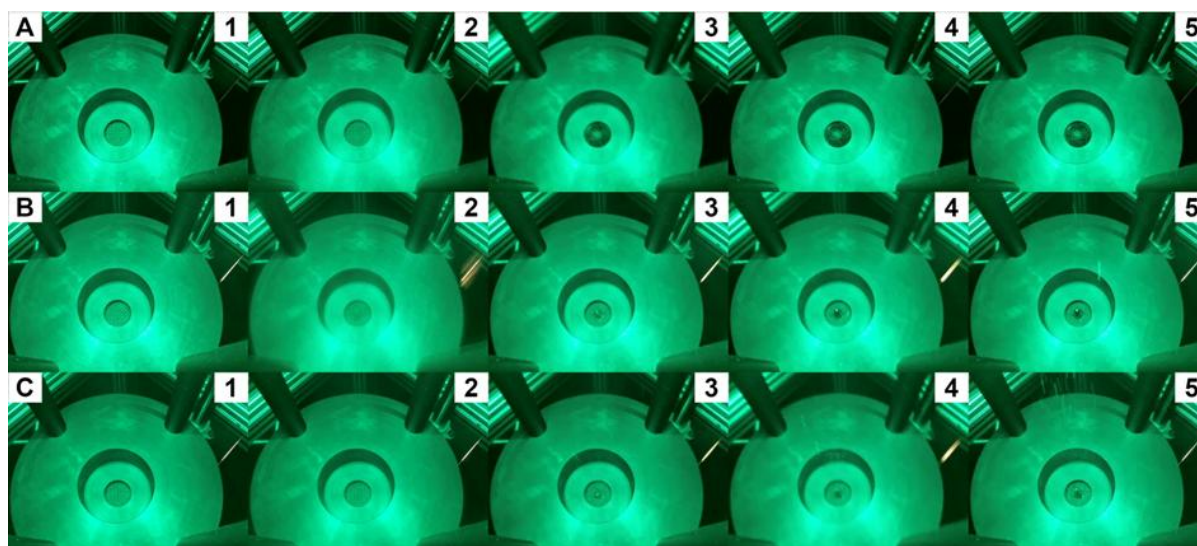


Rys. 52. Wyniki oznaczonych mas zbadanych kompozytów.

Masy kompozytów hybrydowych (rys. 52) obu układów wzmocnienia były do siebie zbliżone co świadczy o podobnym pełnym przesyceniu żywicy i dobrze dobranej metodzie wycinania próbek. Natomiast na uwagę zasługuje różnica mas między kompozytem aramidowym a hybrydowymi. Masa kompozytu aramidowego stanowiła około 55% masy obu kompozytów hybrydowych. Duża masa kompozytów hybrydowych spowodowana była udziałem wzmocnienia bazaltowego. Literaturowa gęstość włókna bazaltowego wynosi 2,63-2,80 g/cm³, natomiast gęstość włókna aramidowego oscyluje w granicach 1,45-1,47 g/cm³, która stanowi około 54% gęstości włókna bazaltu [260–262]. Świadczy to o prawie identycznym udziale żywicy we wszystkich trzech kompozytach oraz o bardzo dobrej powtarzalności samej metody wytwarzania laminatów jaką jest worek próżniowy.

2.5.3.2. Rejestracja przebiecia udarowego za pomocą kamery zainstalowanej w wieży zrzutowej.

Wieża zrzutowa, zaprojektowana przez Proximo Aero Sp. z o.o. (Rzeszów, Polska), umożliwia także rejestrowanie zachowania próbek podczas uderzeń grotami. Mając na uwadze niepotrzebne zwiększanie objętości niniejszej pracy, ograniczono przedstawianie możliwości analizy poszczególnych etapów przebiecia za pomocą kamery, na przykładzie kompozytu K.AB-t. Analizę poklatkową zdjęć z przebiecia udarowego przedstawiono i omówiono również w artykule [259]. Rysunek 53 przedstawia obrazy poklatkowe dla uderzeń grotami o średnicach: 20 mm, 9 mm i 5,56 mm w próbki kompozytu K.AB-t. Obrazy pozwalają na porównanie zachowania się próbek pod wpływem uderzeń różnymi grotami. W przypadku K.AB-t₂₀ (rys. 53A) można zaobserwować etapy formowania się charakterystycznego stożka. Dla K.AB-t₉ i K.AB-t_{5,56} (rys. 53B i C) widoczne są kolejne etapy tworzenia się perforacji na powierzchni próbki.



Rys. 53. Obrazy poklatkowe przedstawiające uderzenia grotami: A – 20 mm, B – 9 mm, C – 5,56 mm, w próbki kompozytu K.AB-t [259].

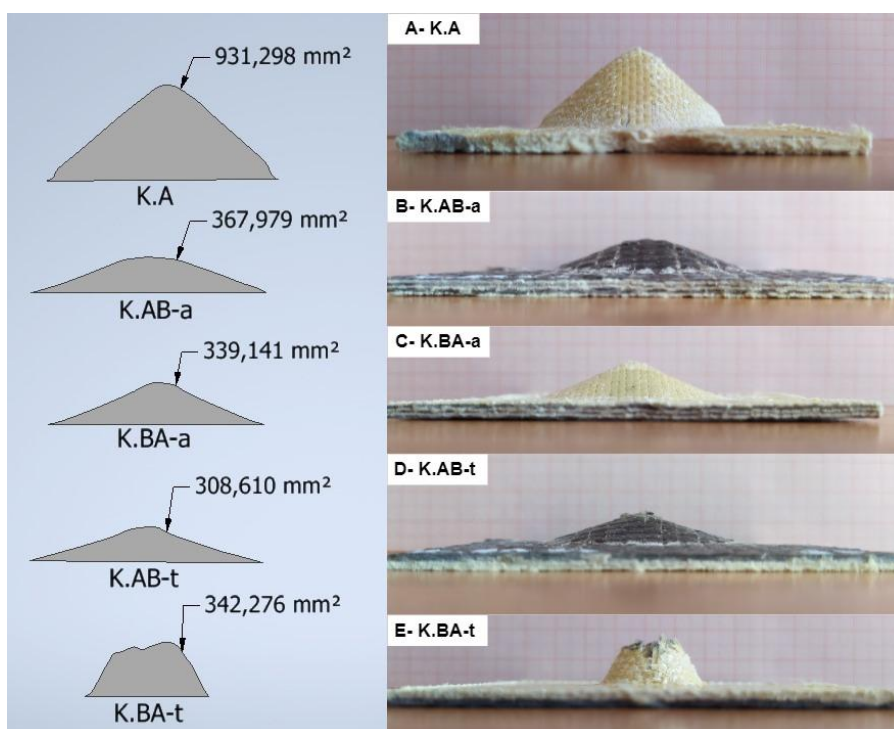
2.5.3.3. Zdolność absorpcji powierzchniowej hybrydowych kompozytów wzmacnianych tkaniną aramidową i bazaltową

Na rysunku 54 przedstawiono profile stożków powstałych po uderzeniu grotami o średnicy 20 mm. W tabeli 4 podano wartości SAC (zdolności absorpcji powierzchniowej *ang. Surface Absorption Capability*) uzyskane dla hybrydowych kompozytów. Modele profili stożków i ich powierzchnie zostały określone za pomocą programu komputerowego Autodesk Inventor Professional 2023. Jest to metoda eksperymentalna, opracowana przez autora, stosowana do

porównania i oceny zdolności absorpcyjnych materiału na podstawie kształtu i powierzchni profilu stożka. Aby nie zwiększać objętości niniejszej pracy przedstawienie metody ograniczono do poniższego przykładu. Ponadto metoda została, także przedstawiona w ramach opracowanej publikacji naukowej [259]. Wartości SAC są obliczane według równania (1).

$$SAC = \frac{E_a}{A_{cp}} \quad (1)$$

gdzie: SAC – zdolność absorpcji powierzchniowej (J/mm²), E_a – energia absorpcji (J), A_{cp} – pole powierzchni profilu stożka (mm²).



Rys. 54. Porównanie stożków powstałych po teście udarowym (A-E) oraz obliczenie ich pola powierzchni przekroju [259].

Najwyższą wartość SAC (tab. 4), wynoszącą 0,238 J/mm², osiągnął kompozyt K.AB-t, podczas gdy najniższą wartość, 0,119 J/mm², odnotowano dla kompozytu K.A. Tylko kompozyt K.BA-t doznał perforacji przy wartości SAC wynoszącej 0,129 J/mm². Spośród hybrydowych kompozytów, najniższe i najłagodniejsze profile stożków zaobserwowano dla K.AB-a, z wartością SAC równą 0,224 J/mm². Analizując profile stożków, zauważono, że stożki kompozytów uderzonych od strony aramidowej (K.AB-a i K.AB-t) były niższe i łagodniejsze w porównaniu z wyższymi i ostrzejszymi stożkami K.BA-a i K.BA-t. Na wierzchołkach stożków K.A i K.BA-a widoczne były pojedyncze złamane włókna wzmocnienia. Dodatkowo wartości SAC dla K.AB-a i K.BA-a były do siebie bardzo zbliżone. W przypadku pary K.AB-t i K.BA-t różnica była znacząca. Na podstawie analizy wartości SAC

można wyciągnąć podobne wnioski jak te przedstawione po analizie wyników testu przebicia udarowego (rys. 49–52).

Tab. 4. Wartości A_{cp} , E_a , oraz SAC uzyskane dla wybranych hybrydowych kompozytów uderzonych grotem 20 mm.

Kompozyt (numer konkretnej próbki z danej grupy)	A_{cp} [mm ²]	E_a [J]	SAC [J/mm ²]
K.A(2)	931,298	113,25	0,122
K.AB-a(2)	367,979	70,86	0,193
K.BA-a(3)	339,141	62,43	0,184
K.AB-t(1)	308,610	75,04	0,243
K.BA-t(3)	342,276	44,13	0,129

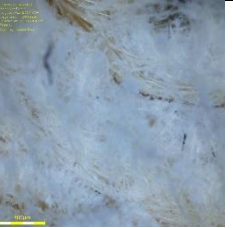
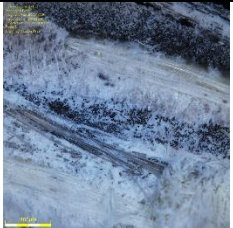
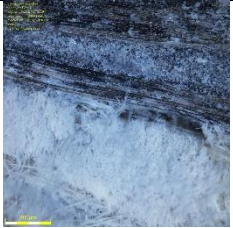
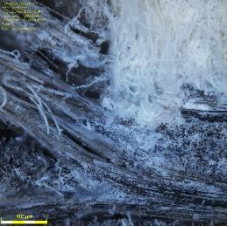
2.5.3.4. Analiza strukturalna hybrydowych kompozytów wzmacnianych tkaniną aramidową oraz bazaltową

Obrazy mikroskopowe uzyskano przy powiększeniu 35× techniką jasnego pola (BF) i 139× techniką ciemnego pola (DF) które zostały zestawione w tabeli 5. Na obrazach przy powiększeniu 35×, żółtą ramką oznaczono obszar, który poddano analizie przy powiększeniu 139×. Obrazy kompozytów uderzonych tym samym grotem porównano między sobą. Najpierw porównano kompozyty uderzone grotem 20 mm. Najbardziej znaczące uszkodzenia strukturalne zaobserwowano w kompozytach K.A_20 oraz K.BA-t_20. W przypadku kompozytu referencyjnego widoczna była delaminacja zarówno wewnątrz, jak i między warstwową. Szczególnie widoczne było oddzielenie zewnętrznej warstwy tkaniny aramidowej. Przy powiększeniu 139× zauważono popękanie i fibrylację włókien aramidowych. Uderzenie grotu w K.BA-t_20 spowodowało delaminację międzywarstwową wzmocnienia bazaltowego i aramidowego. Przy większym powiększeniu widoczne było złamanie przędzy bazaltowej, która spowodowała delaminację między dwiema warstwami wzmocnienia bazaltowego. Dla K.AB-a_20 i K.BA-a_20 nie zaobserwowano znaczących defektów struktury. Włókna wzmocnienia zostały dobrze zwilżone przez osnowę, na której nie zaobserwowano pęknięć. W kompozycie K.AB-t_20 dopiero przy powiększeniu 139× widoczne było pęknięcie występujące na całej grubości wzmocnienia aramidowego, łączące się z miejscowym rozwarstwieniem między sekcją wzmocnienia aramidowego i bazaltowego. W grupie

wzmocnienia bazaltowego brak było oznak zniszczenia struktury oraz brak jakichkolwiek rozwarstwień czy pęknięć przędzy bazaltowej lub osnowy.

Zniszczenia struktur kompozytów (zwłaszcza tej samej serii) spowodowane uderzeniem grotu 9 i 5,56 mm są do siebie zbliżone i zostały omówione wspólnie. Analogicznie jak w przypadku kompozytów uderzonych 20 mm grotem, największe zniszczenia struktury zaobserwowano dla K.A i K.BA-t, a także dla K.BA-a. Zarówno dla K.A_9 i K.A_5,56 przy powiększeniu 139× widoczne było rozwarstwienie wewnątrz jak i zewnątrz warstwowe wszystkich warstw wzmocnienia, rozerwanie przędzy oraz fibrylacje włókien. Podobna sytuacja ale w mniejszym stopniu występowała w kompozytach K.BA-t_9 i K.BA_5,56 oraz K.BA-a_9 i K.BA-a_5,56. Wzmocnienie bazaltowe w lepszym stopniu zniosło uderzenie w porównaniu do aramidowego. Widoczne były rozerwania i wygięcia przędzy bazaltowej oraz miejscowe ogniska delaminacji. Najmniejsze zniszczenia struktury zaobserwowano dla kompozytów K.AB-t_9 i K.AB_5,56 oraz K.AB-a_9 i K.AB-a_5,56. Przy powiększeniu 139× widoczne były głównie wygięcia (K.AB-a) oraz złamania przędzy bazaltowej (K.AB-a i K.AB-t), które doprowadziły do powstania miejscowych ognisk delaminacji międzywarstwowej. Widoczne były również pęknięcia wzmocnienia wzdłuż warstwy lub warstw wzmocnienia aramidowego, wyciągnięcia, rozerwania i fibrylacja jego włókien.

Tab. 5. Obrazy mikroskopowe hybrydowych kompozytów aramidowych i aramidowo-bazaltowych po teście przebiecia udarowego [259].

Grot		20 mm (20)		9 mm (9)		5,56 mm (5,56)	
Powiększenie		35×	139×	35×	139×	35×	139×
Symbol kompozytu	K.A						
	K.AB-a						
	K.BA-a						
	K.AB-t						
	K.BA-t						

2.5.4. Wpływ splotu, orientowania, ilości warstw wzmocnienia na właściwości mechaniczne kompozytów

Kolejny etap pracy polegał na poznaniu wpływu orientowania, rodzaju splotu oraz ilości zastosowanych warstw tkaninowego wzmocnienia na właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie z żywicy epoksydowej Epidian 624. Uzyskane w ramach tego etapu pracy wyniki badań, posłużyły to opracowania artykułu naukowego, autorstwa K. Czecha oraz M. Oleksego pt.: „The effect of layer number, orientation, and weave type of aramid fabric on the impact penetration resistance of epoxy composites evaluated using the drop-weight method” [263], który został przyjęty przez czasopismo i wkrótce zostanie opublikowany.

Jako wzmocnienia użyto tkanin aramidowych o splocie płóciennym i gramaturze 220 g/m² oraz o splocie skośnym i gramaturze 300 g/m². Technika infuzji otrzymano 4, 8 i 12 warstwowe laminaty. Szczegółowy opis oraz oznaczenia tych kompozytów zestawiono w tabeli 6.

Tab. 6. Zestawienie otrzymanych kompozytów wraz ilościami warstw wzmocnienia rodzajem splotu i orientowaniem [263].

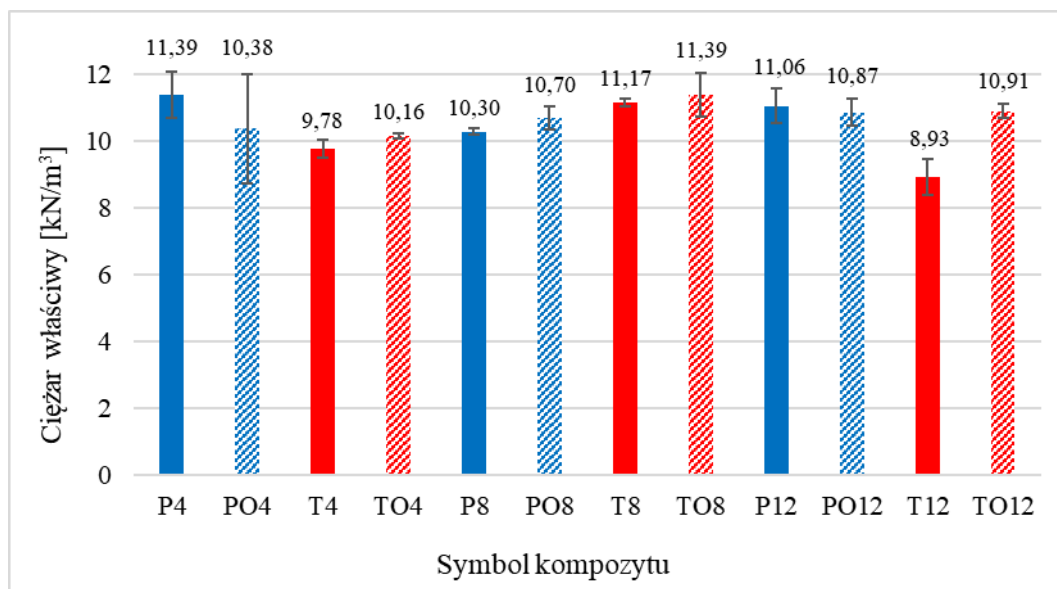
Symbol kompozytu	Liczba tkanin	Splot tkanin	Orientowanie tkanin
P4	4	Płócienny	Brak
P8	8		
P12	12		
T4	4	Skośny	
T8	8		
T12	12		
PO4	4	Płócienny	Zawiera
PO8	8		
PO12	12		
TO4	4	Skośny	
TO8	8		
TO12	12		

Orientowanie wzmocnienia wykonano w taki sposób, że nitki wążku i osnowy tworzące tkaniny rozchodziły się pod następującymi kątami w kolejnych warstwach: 0/90° (warstwa 1), 22,5/112,5°, (warstwa 2), 45/135° (warstwa 3) oraz 67,5/157,5° (warstwa 4). Cztery pierwsze

warstwy tworzyły całość - pakiet. Dla laminatów zawierających 8 lub 12 warstw tkanin (2 lub 3 pakiety), kolejne warstwy układano analogicznie. Z otrzymanych laminatów, przy pomocy frezarki trójosiowej, wycięto próbki w postaci beleczek i płytek, które poddano testom mechanicznym. Wyniki badań przedstawiono w formie wykresów (rys. 55-63).

2.5.4.1. Analiza ciężaru właściwego wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.

Na podstawie analizy wyników pomiaru ciężaru właściwego kompozytów (rys. 55) zauważono, że największym ciężarem właściwym charakteryzował się laminat P4 oraz TO8, dla których ta wartość wynosiła $11,39 \text{ kN/m}^3$. Najniższą wartość ciężaru otrzymano dla 12-warstwowego kompozytu zawierającego tkaninę nieorientowaną o splocie skośnym (T12) wynoszącą $8,93 \text{ kN/m}^3$.



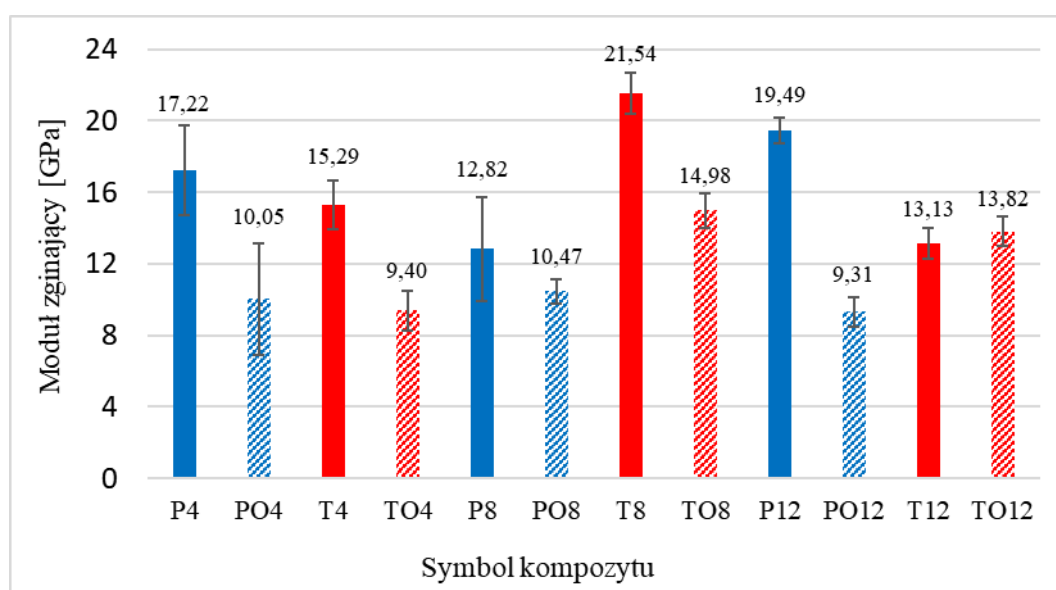
Rys. 55. Oznaczony ciężar właściwy wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.

Spośród laminatów 4-warstwowych najniższym ciężarem odznaczył się kompozyt T4 ($9,78 \text{ kN/m}^3$), dla 8-warstwowych – laminat P8 ($10,38 \text{ kN/m}^3$), a dla 12-warstwowych, wcześniej wspomniany, kompozyt T12. We wszystkich przypadkach było to wzmocnienie nieorientowane. W przypadku kompozytu z tkaniną płócienną nieorientowaną najwyższe wyniki ciężaru właściwego uzyskano dla laminatów 4- i 12-warstwowych, a dla 8-warstwowych najwyższym ciężarem odznaczył się laminat z tkaniną zorientowaną o splocie skośnym. Dla większości kompozytów, z wyjątkiem 4- i 12-warstwowego ze splocem płóciennym, laminaty o tkaninach zorientowanych posiadały nieco wyższy ciężar niż jego

niezorientowany odpowiednik o takiej samej ilości warstw. Dla wszystkich laminatów o splocie skośnym, z tkaninami niezorientowanymi i o tej samej liczbie warstw, osiągnięto niższe wartości ciężaru właściwego, w porównaniu z ich zorientowanymi odpowiednikami.

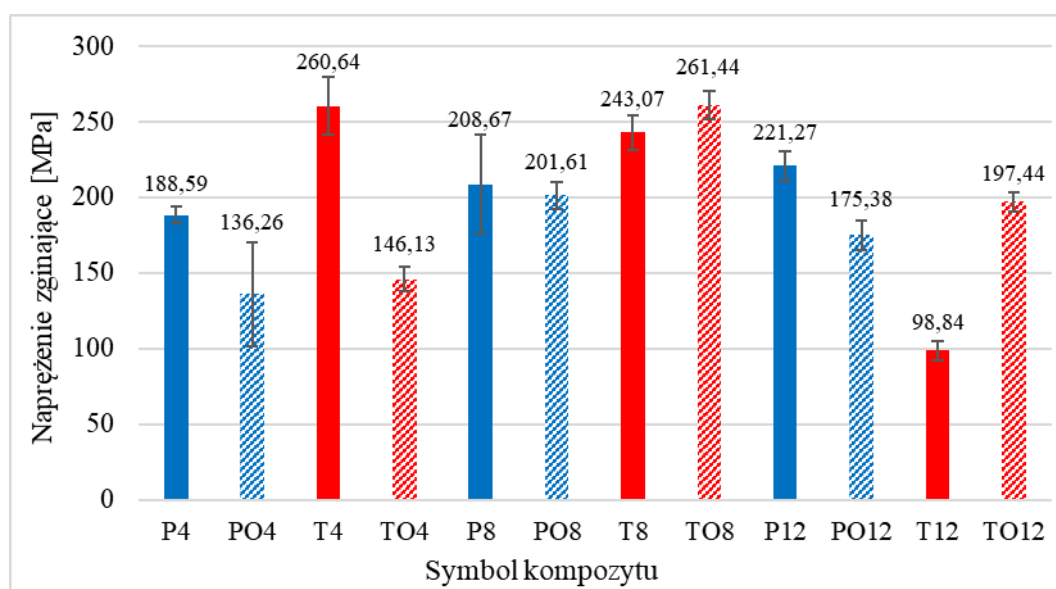
2.5.4.2. Analiza wytrzymałości na zginanie trójpunktowe

Badanie wykonano według procedury opisanej w rozdziale 2.4.2.2. Po opracowaniu wyników z badania próbek przy statycznym zginaniu (rys. 56-58) stwierdzono, że dla większości kompozytów próbki o niezorientowanym ułożeniu tkanin osiągnęły wyższą wartość modułu zginającego, niż o zorientowanym ułożeniu wzmocnienia (rys. 56). Wyjątek stanowił kompozyt 12-warstwowy o splocie skośnym (T12). Najwyższą wartość modułu uzyskano dla laminatu T8, która wyniosła 21,54 GPa. Dla tego kompozytu uzyskano również najwyższy wynik spośród wszystkich laminatów zawierających splot skośny oraz nieposiadających zorientowanego ułożenia tkanin. Porównując próbki zawierające wyłącznie splot płócienny, najwyższym modułem zginającym (19,49 GPa) odznaczył się laminat 12-warstwowy. Było to niemalże 2-krotnie więcej w porównaniu z takim samym kompozytem, lecz o zorientowanym ułożeniu tkanin (PO12), który osiągnął najniższy wynik ze wszystkich próbek, wynoszący 9,31 GPa. Kompozyt TO8 uzyskał najlepszy rezultat modułu zginającego spośród kompozytów ze zorientowanym ułożeniem tkanin wynoszącym 14,98 GPa. Było to o 30% mniej w porównaniu z laminatem T8. Dla laminatów 4-warstwowych najwyższy wynik modułu otrzymano dla P4, dla 8-warstwowych dla T8, a dla 12-warstwowych – P12.



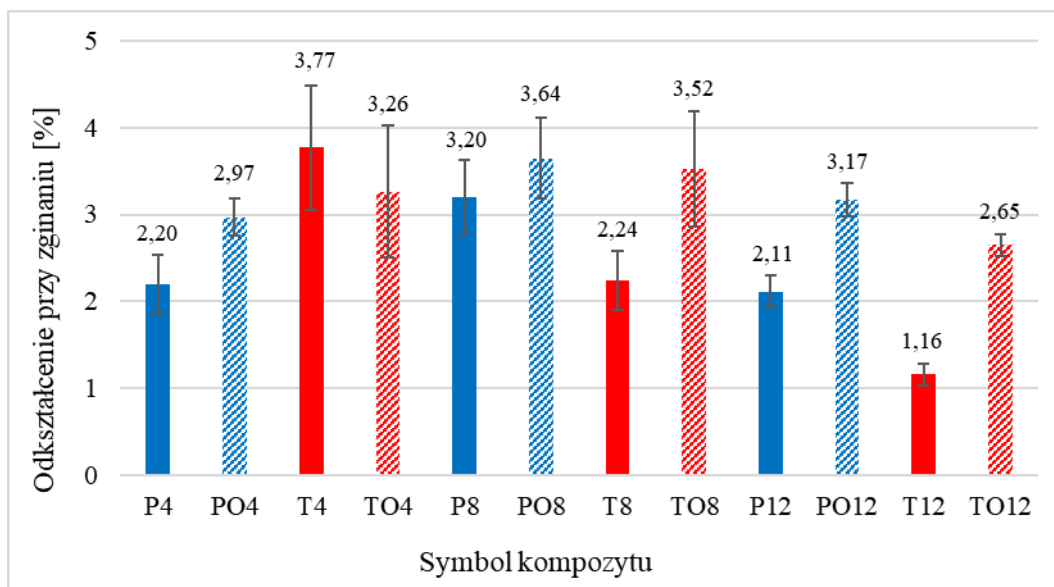
Rys. 56. Moduł zginający wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.

Analizując rezultaty naprężenia zginającego (rys. 57), zaobserwowano, że dla kompozytów zawierających tkaninę o splocie płóciennym, wyższe wartości naprężenia uzyskiwały próbki z niezorientowanym wzmocnieniem. Ponadto, dla tej grupy laminatów wytrzymałość na zginanie rosła wraz z ilością warstw, za wyjątkiem PO12. Odwrotne zależności zaobserwowano dla kompozytów zawierających tkaninę o splocie skośnym. Wytrzymałość na zginanie malała wraz z ilością warstw wzmocnienia (za wyjątkiem TO4). Ponadto wartości naprężenia były wyższe dla próbek ze zorientowanym wzmocnieniem (oprócz TO4). Najwyższe wartości naprężenia wśród 4, 8, 12- warstwowych kompozytów uzyskały kolejno T4 (260,64 MPa), TO8 (261,44 MPa- najwyższy wynik ze wszystkich badanych próbek) oraz P12 (221,27 MPa). Najmniejszą wytrzymałością (98,84 MPa) odznaczył się laminat T12.



Rys. 57. Naprężenie zginające wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.

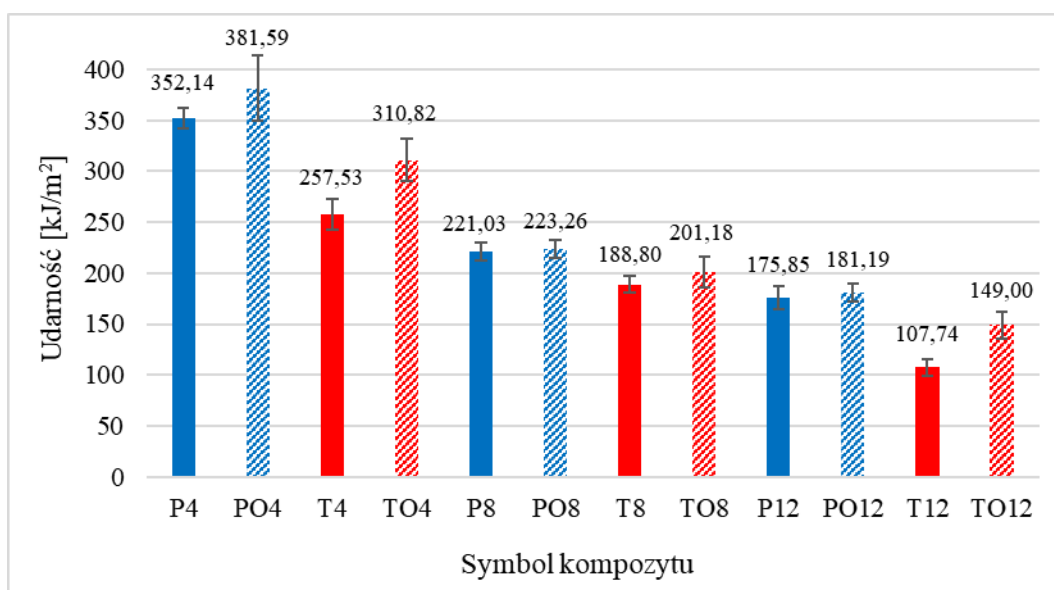
Zależności dotyczące odkształcenia przy zginaniu (rys. 58) były większości tożsame z tymi dotyczącymi naprężenia zginającego. Dla laminatów wzmocnionych niezorientowaną tkaniną płócienną zauważono także, że ulegają one większemu odkształceniu przy zginaniu w porównaniu do ich zorientowanych odpowiedników. Odwrotną zależność zaobserwowano dla kompozytów z tkaninami o splocie skośnym, za wyjątkiem TO4, który osiągnął niższy wynik w porównaniu z T4. Z kolei laminat T4 charakteryzował się największym odkształceniem spośród badanych próbek oraz spośród próbek ze splotem skośnym, wynoszącym 3,77%. Najniższym rezultatem (1,16%) odznaczył się laminat T12. Porównując wyniki dla kompozytów o splocie płóciennym najwyższy wynik uzyskano dla PO8 (3,64%), natomiast najniższy dla P12 (2,11%).



Rys. 58. Odkształcenie przy zginaniu wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.

2.5.4.3. Test udarności według Charpy'ego

Na próbkach przeznaczonych do badań o wymiarach 80 × 10 mm nacięto karby na szerokość 3 mm (dla próbek T12 oraz TO12) lub 2 mm (dla pozostałych próbek). Test wykonano z użyciem młota 5J. Na podstawie uzyskanych wyników badań udarności (rys. 59) zaobserwowano, że udarność kompozytów maleje wraz ze wzrostem ilości warstw wzmocnienia. Dla wszystkich laminatów o zorientowanej tkaninie osiągnięto lepsze wyniki w porównaniu z tkaniną nieorientowaną.

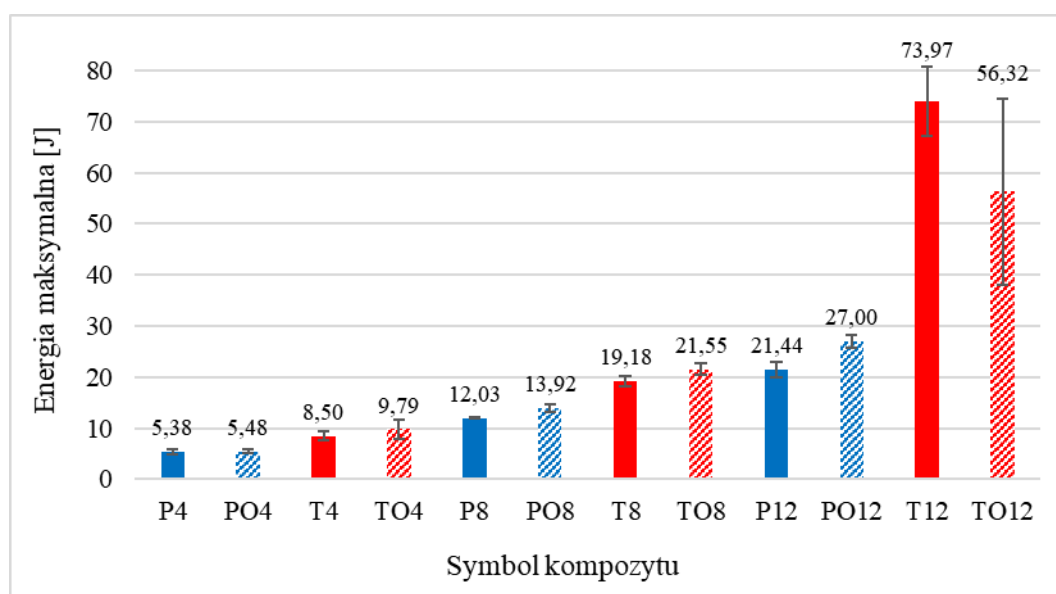


Rys. 59. Udarność wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.

Ponadto, zastosowanie splotu płóciennego pozwoliło na otrzymanie wyższej odporności na uderzenia w porównaniu do kompozytów wzmocnionych tkaniną o splotie skośnym. Spośród badanych kompozytów, najwyższą odpornością na uderzenie ($381,59 \text{ kJ/m}^2$) charakteryzował się laminat PO4, natomiast najniższą równą $107,74 \text{ kJ/m}^2$, kompozyt T12.

2.5.4.4. Analiza wpływu struktury laminatu na odporność na przebicie udarowe oznaczone metodą „spadającego grotu”

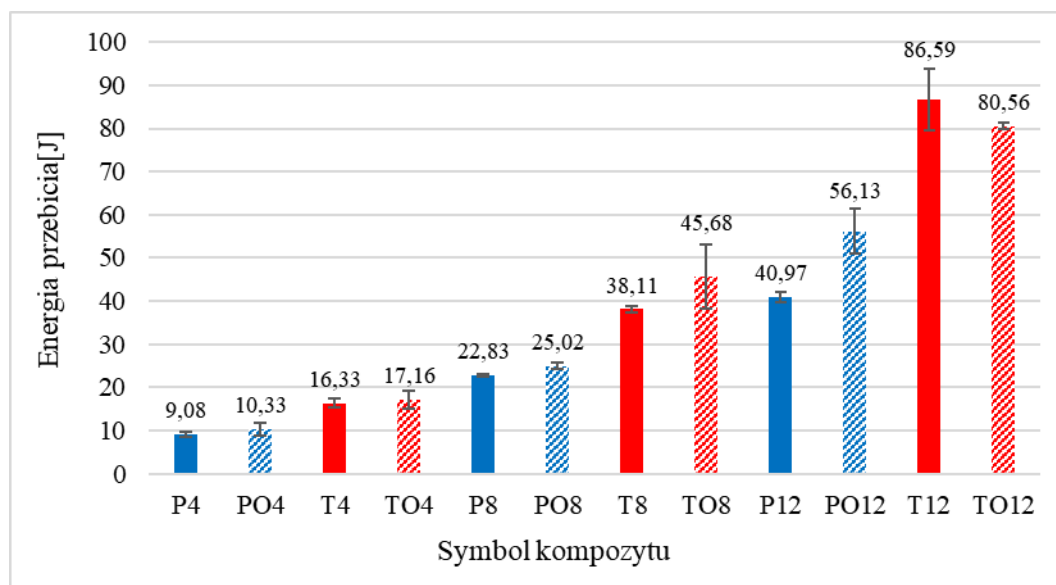
Po pięć próbek z każdego rodzaju otrzymanego kompozytu, poddano badaniu na przebicie udarowe metodą „spadającego grotu”. Na próbki o wymiarach $100 \times 100 \text{ mm}$, zrzucono ciężar o masie 16 kg z wysokości 1 m . Do testu użyto półkulistego grotu o średnicy 20 mm . Na poniższych wykresach (rys. 60-62) przedstawiono wartości energii maksymalnej, przebicia oraz absorpcji laminatów po teście przebicia udarowego metodą „spadającego grotu”. Na rysunku 63 przedstawiono wygląd poszczególnych próbek po badaniu. Zarówno dla wartości energii maksymalnej (rys. 60) oraz przebicia (rys. 61) zauważano takie same zależności. Wraz ze wzrostem ilości warstw wzmocnienia, rosła wartość obu tych energii dla poszczególnych kompozytów.



Rys. 60. Energia maksymalna wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.

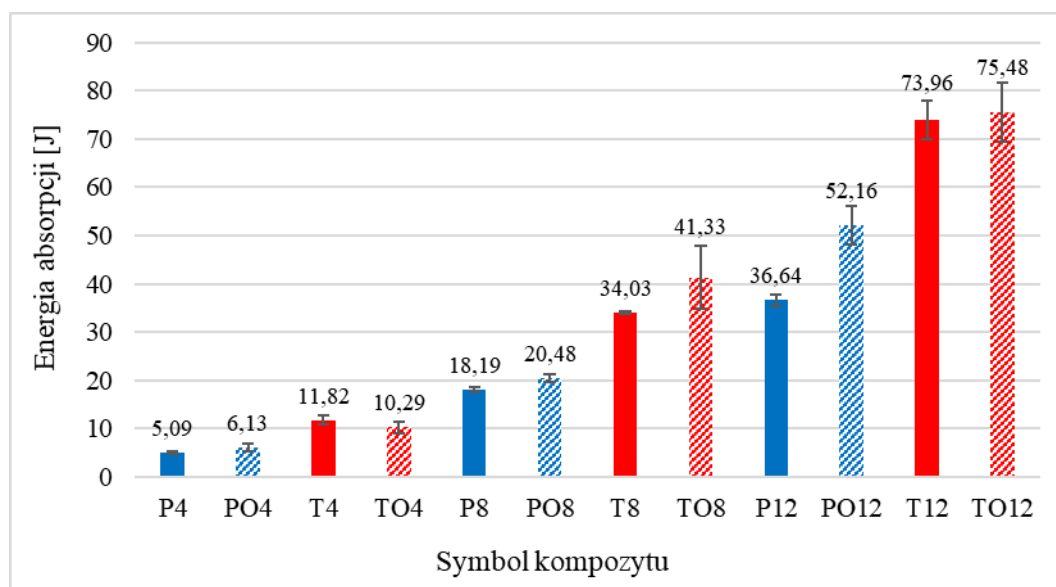
Najwyższe wartości E_m oraz E_p , odpowiednio równe $73,97 \text{ J}$ i $86,59 \text{ J}$ uzyskał laminat T12, najniższe zaś P4 odpowiednio wynoszące $5,38 \text{ J}$ oraz $9,08 \text{ J}$. Wartości energii maksymalnej oraz przebicia dla kompozytów zawierających zorientowane wzmocnienie były wyższe

w porównaniu do niezorientowanych odpowiedników, za wyjątkiem T12, którego wartości energii były wyższe od TO12.



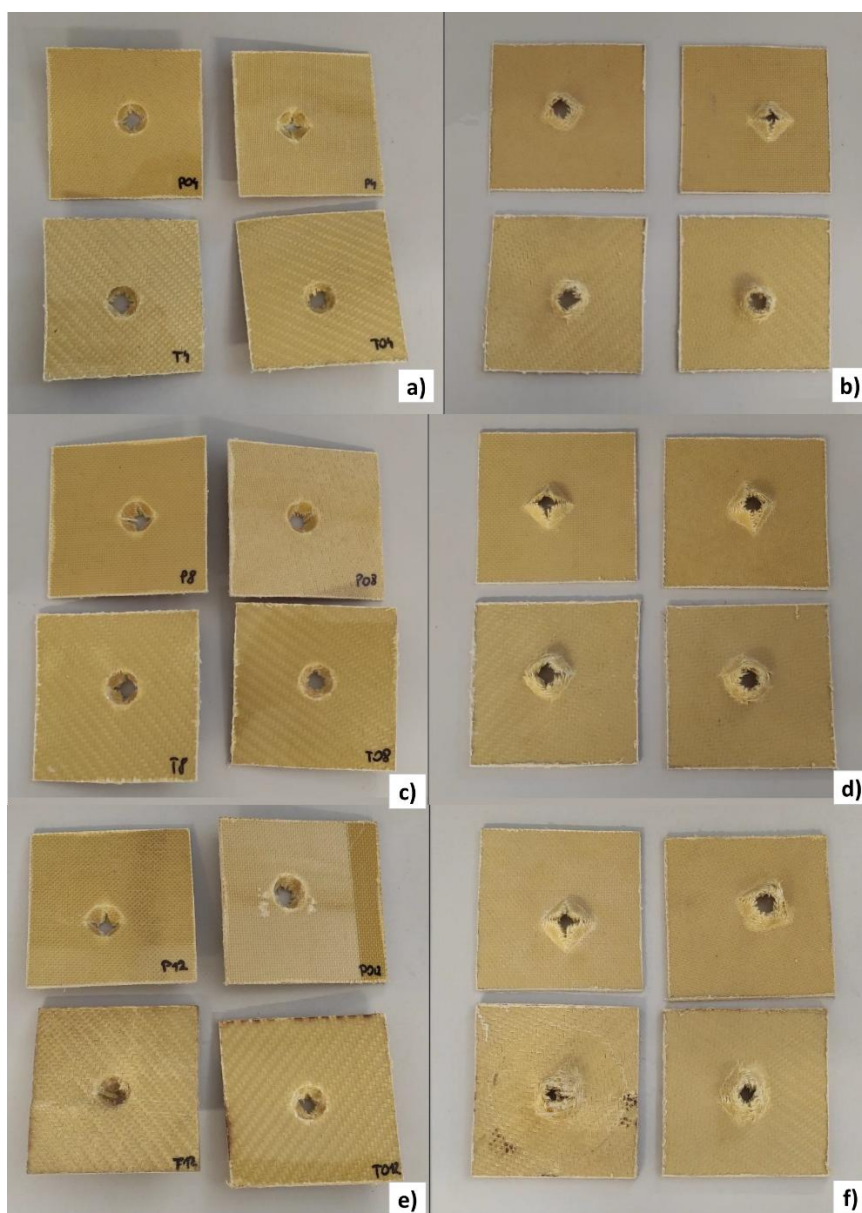
Rys. 61. Energia przebicia wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.

Dokonano porównania kompozytów ze względu na zastosowany w posiadanym wzmocnieniu splot tkaniny. Zaobserwowano iż laminaty wzmocnione niezorientowaną tkaniną o splocie skośnym posiadają wyższe wartości obu energii, w porównaniu do kompozytów posiadających niezorientowaną tkaninę o splocie płóciennym. Tą samą zależność odnotowano dla laminatów o zorientowanym wzmocnieniu skośnym oraz płóciennym.



Rys. 62. Energia absorpcji wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.

Bardzo podobne zależności zaobserwowano także dla energii absorpcji (rys. 62). Wraz ze wzrostem ilości warstw wzmocnienia w kompozycie, rośnie ilość pochłoniętej energii uderzenia. Najwyższą wartość E_a równą 75,48 J uzyskał laminat TO12, najniższą zaś P4 odpowiednio wynoszącą 5,09 J. Wartości zaabsorbowanej energii dla kompozytów zawierających zorientowane wzmocnienie były wyższe w porównaniu do niezorientowanych odpowiedników, za wyjątkiem T4, którego wartość energii była nieco wyższa od TO4. Podobnie jak przy E_m i E_p zaobserwowano, iż laminaty wzmocnione zorientowaną tkaniną o splocie skośnym posiadają wyższą wartość energii absorpcji, w porównaniu do kompozytów posiadających zorientowaną tkaninę o splocie płóciennym. Tą samą zależność odnotowano dla laminatów o niezorientowanym wzmocnieniu skośnym oraz płóciennym.



Rys. 63. Wygląd próbek kolejno dla 4, 8 i 12- warstwowych kompozytów z przodu (a, c, e) oraz tyłu (b, d, f) [263].

Na rysunku 63 został przedstawiony wygląd próbek po przebicciu grotem. Na każdej z próbek widoczna jest pełna perforacja powstała po uderzeniu grotu. Widoczne jest także zjawisko opisane w literaturze [213]. Po uderzeniu w laminaty zawierające niezorientowane ułożenie tkanin, kształt perforacji przypomina czworościan foremny, natomiast w kompozytach posiadających zorientowane włókna jest on stożkowy. Jest to związane z rozpraszaniem energii wzdłuż włókien składających się na wzmocnienie tkaninowe. Po zorientowaniu wzmocnienia, naprężenia rozchodzą się we wszystkich kierunkach, w których zorientowane są przędze wątku oraz osnowy w tkaninach.

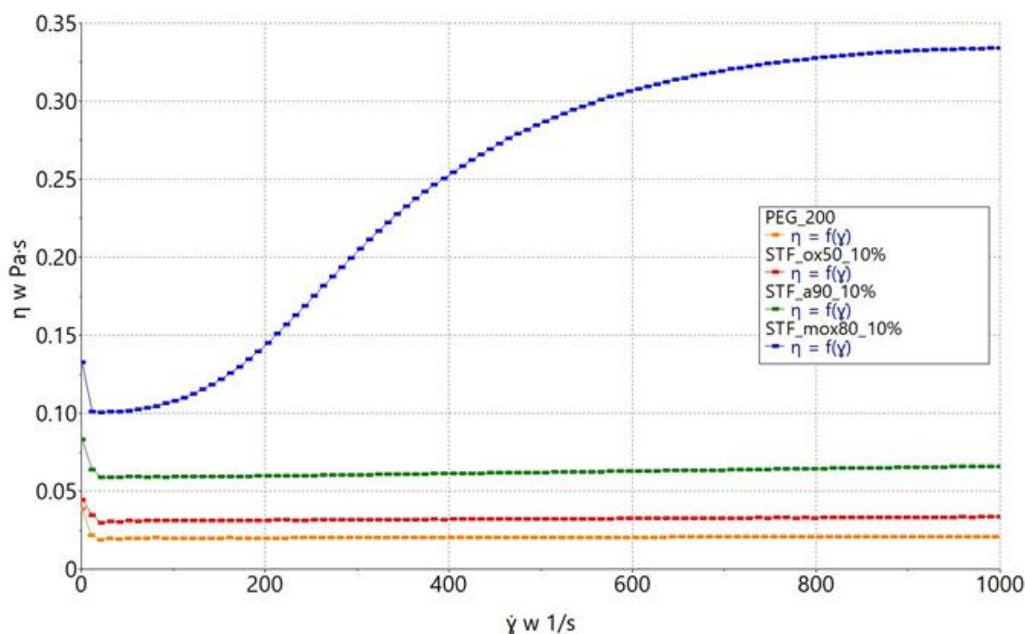
2.5.5. Dobór STF do modyfikacji tkanin

Dobór odpowiedniej cieczy zagęszczanej ścinaniem do modyfikacji wzmocnień tkaninowych był procesem trzy etapowym w trakcie, których opracowano 21 mieszanek według procedury podanej w rozdziale 2.3.2. Badaniem weryfikującym skuteczność opracowanych mieszanek był pomiar zmiany lepkości układu w funkcji szybkości ścinania, prowadzony na reometrze Rheostress 6000 wg procedury podanej w rozdziale 2.4.1.3. Na podstawie otrzymanych krzywych wyznaczono następujące parametry reologiczne: krytyczną szybkość ścinania ($\dot{\gamma}_{cr}$), współczynnik zagęszczania (Tr), okres zagęszczania (Tp), przyrost lepkości (ν_i). Współczynnik zagęszczenia jest ilorazem maksymalnej lepkości (η_{max}) układu do lepkości przy krytycznej szybkości ścinania (η_{cr}). Czas zagęszczenia jest wynikiem różnicy między szybkością ścinania przy lepkości maksymalnej ($\dot{\gamma}_{max}$), a krytyczną szybkością ścinania. Przyrost lepkości jest to realna wartość zagęszczenia układu obliczona jako różnica η_{max} i η_{cr} .

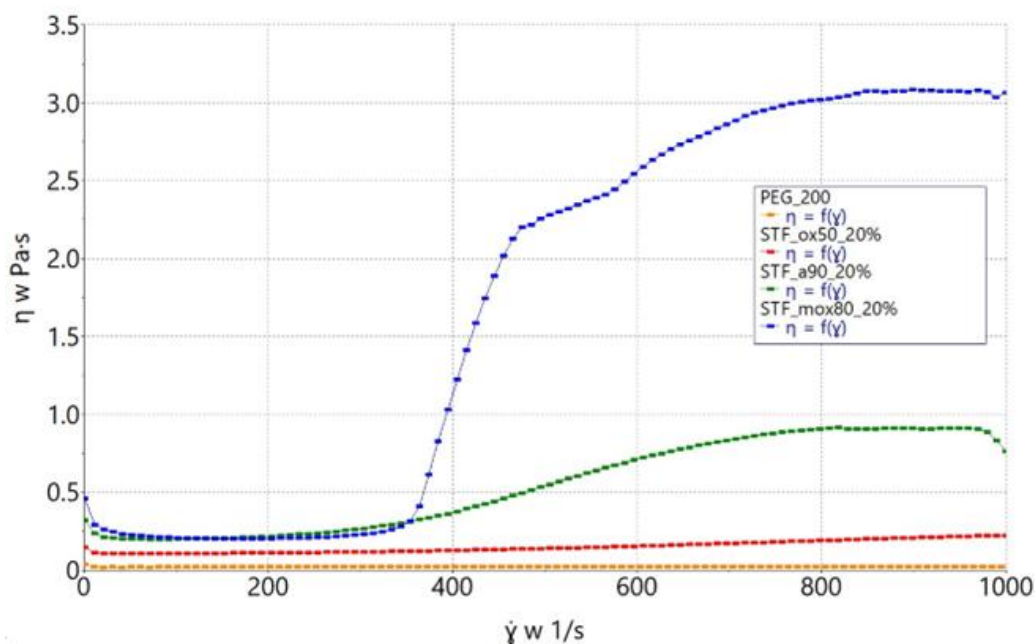
Pierwszy etap polegał na wytypowaniu nanokrzemionki, która po zdyspergowaniu w glikolu polietylenowym i poddana ścinaniu, wykaże najlepszy efekt zagęszczania. Tak wytypowano trzy rodzaje nanokrzemionki Aerosil: A90, OX50 oraz MOX80, które użyto do wytworzenia STF-ów o stężeniach 10, 20 i 30% wag. napęlniacza. Otrzymane krzywe zmiany lepkości oraz wyznaczone na ich podstawie parametry reologiczne przedstawiono na rysunkach 64-70.

Dla cieczy wytworzonych w pierwszym etapie (tab. 3) wykonano pomiary zmiany lepkości w funkcji ścinania w zakresie od 0 do 1000 1/s. Jako próbę odniesienia użyto niemodyfikowanego glikolu (PEG_200). Dla STF-ów o zawartości 10% wag. krzemionki OX50 (STF_ox50_10%) oraz A90 (STF_a90_10%) nie zaobserwowano widocznego, nagłego wzrostu lepkości w czasie ścinania (rys. 64). W tych układach wzrost lepkości zachodził w sposób ciągły, jednak realny

przyrost tego parametru był znikomy. Widoczny efekt zagęszczania zaobserwowano dla próbki STF_mox80_10%.



Rys. 64. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 10% wag. nanokrzemionki.

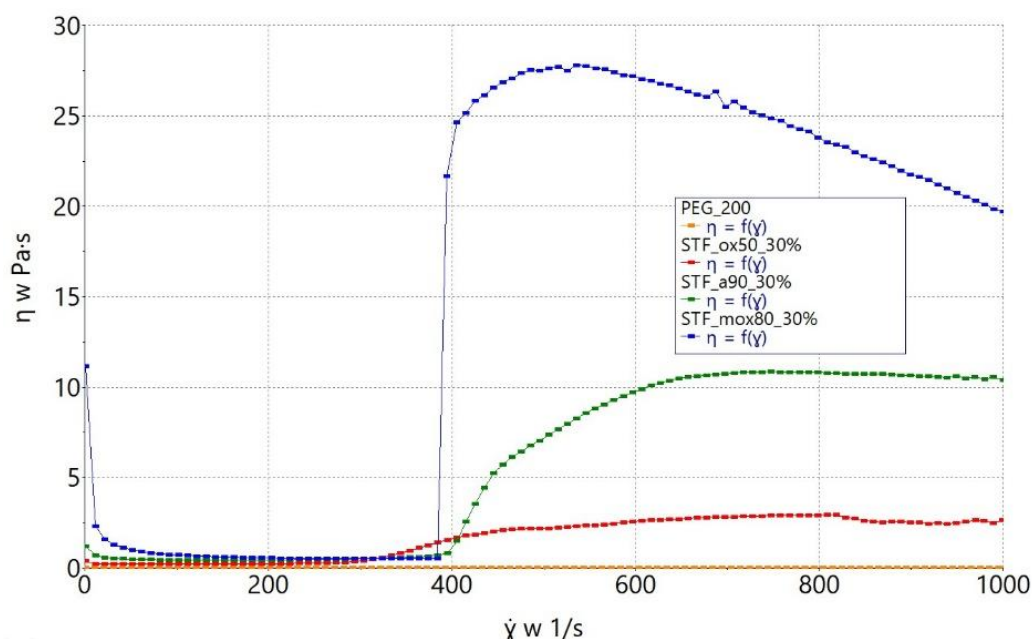


Rys. 65. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 20% wag. nanokrzemionki.

W przypadku STF-ów o stęż. 20% (rys. 65), ciecz STF_mox80_20% odznaczyła się jeszcze większym skokiem lepkości, jednakże mechanizm zagęszczania badanego układu uaktywnił się przy wyższej szybkości ścinania w porównaniu do STF_mox80_10%. Dla STF_a90_20%

zaobserwowano słabszy efekt zagęszczania, rozciągnięty w czasie trwania ścinania układu. W przypadku STF_ox50%_20% wzrost lepkości był niewielki trwający przez cały okres ścinania bez wyraźnego „skoku” lepkości.

Zmiany lepkości dla cieczy zawierających 30% wag. poszczególnych rodzajów nanokrzemionki (rys 66), następowały w sposób analogiczny do pomiarów STF-ów o stęż. 10 i 20%. Największy przyrost lepkości odnotowano dla próbki STF_mox80_30. Skok lepkości układu wydarzył się przy wyższej szybkości ścinania w porównaniu do cieczy napełnionej krzemionką MOX80 w 20%.

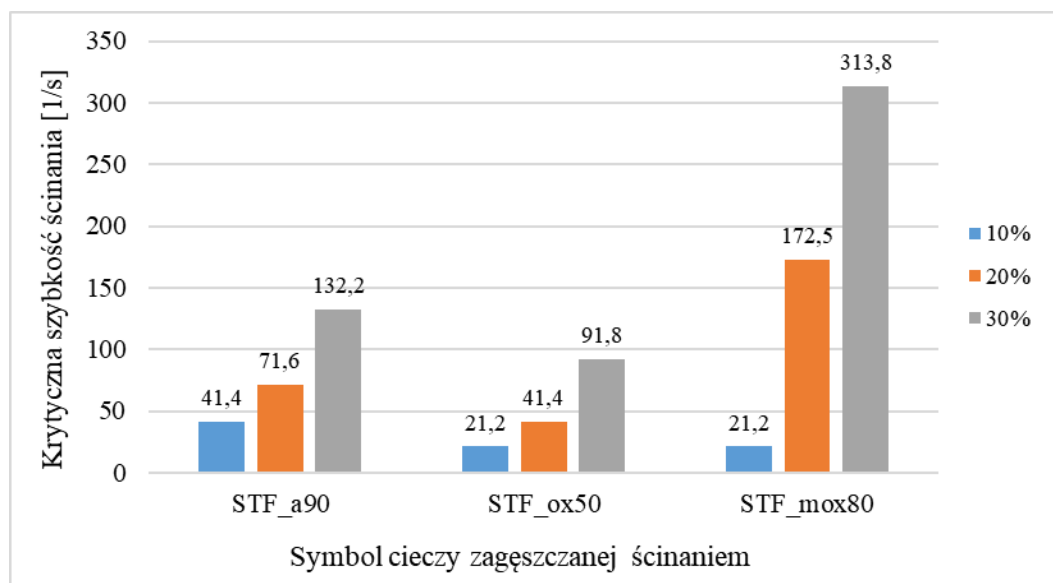


Rys. 66. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 30% wag. nanokrzemionki.

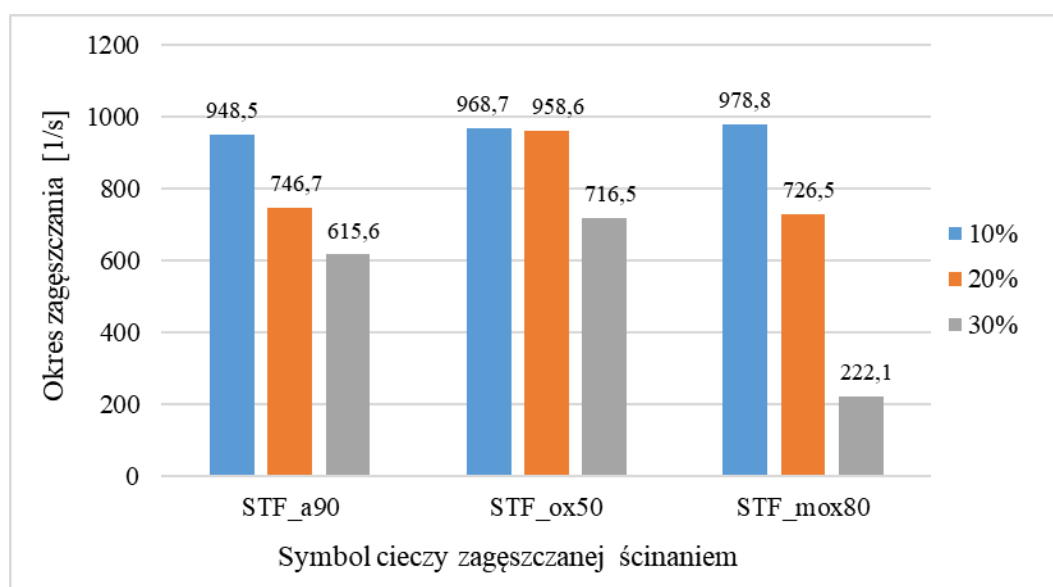
Ponadto po raz pierwszy zaobserwowano widoczny i znaczny spadek lepkości po osiągnięciu przez układ plato (stanu maksymalnego zagęszczenia). Świadczy to o posiadaniu przez STF-y pewnego okresu trwałości/stabilności stanu zagęszczenia, który następnie ulega degradacji, czyli ciecz zaczyna zachowywać się jak ciecz newtonowska.

Zarówno po analizie wykresów zmian lepkości (rys. 64-66.) oraz na podstawie zestawienia wartości krytycznych szybkości ścinania (rys. 67) zaobserwowano zależność między stężeniem napełniacza w cieczy, a momentem aktywacji mechanizmu zagęszczania. Wraz ze wzrostem ilości napełniacza zdyspergowanego w glikolu, wartość $\dot{\gamma}_{cr}$ (będąca niejako początkiem procesu zagęszczania) pojawiała się na późniejszym etapie ścinania układu. Dla wszystkich stężeń, aktywacja procesu zagęszczania zachodziła najwcześniej dla cieczy zawierających krzemionkę

OX50. Najpóźniej zaś dla cieczy zawierających krzemionkę MOX80 (za wyjątkiem STF_mox80_10%).



Rys. 67. Analiza krytycznej szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 10-30% wag. nanokrzemionki.

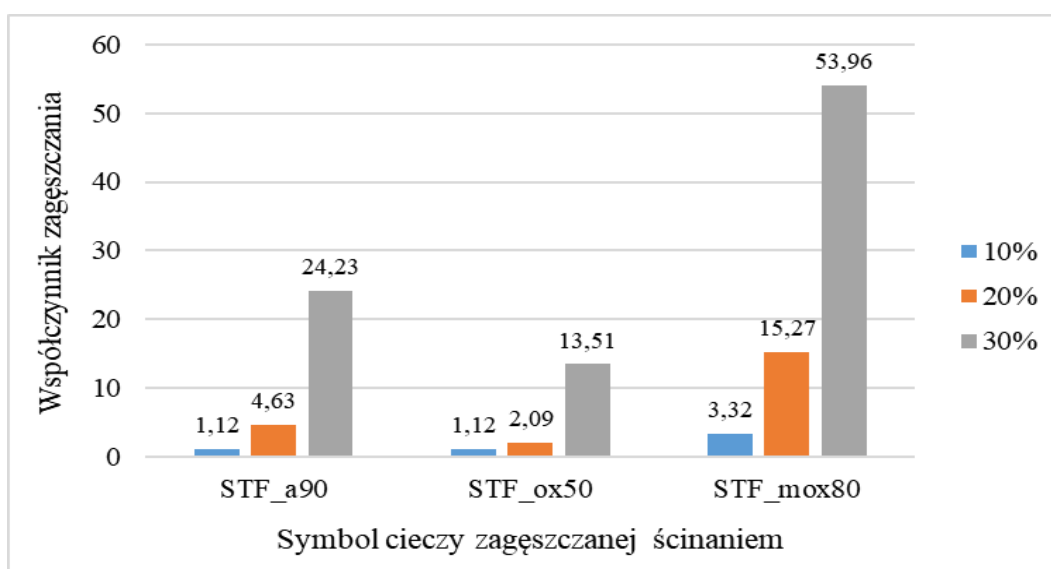


Rys. 68. Analiza okresu zagęszczania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 10-30% wag. nanokrzemionki.

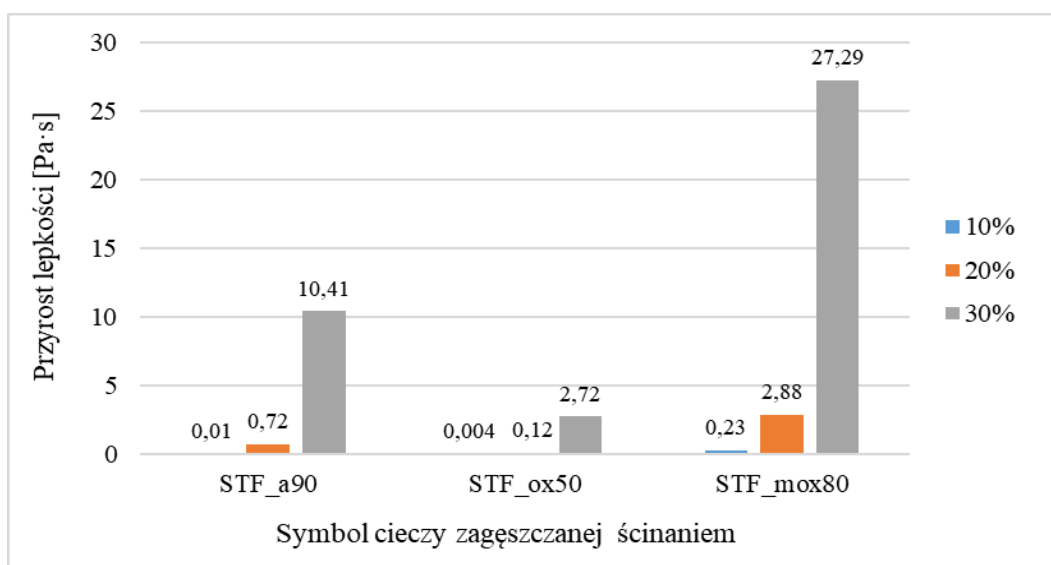
Wzrost stężenia napelniacza był także skorelowany z okresem zagęszczenia czyli szybkością osiągania przez układ maksymalnej wartości lepkości (rys. 68). Dla wszystkich badanych cieczy, wzrost ilości napelniacza powodował skrócenie okresu zagęszczania. Dla STF-ów o zawartości 10% wag. nanokrzemionki okresy te były do siebie bardzo zbliżone. Natomiast przy stężeniach 20 i 30% wag. nanokrzemionki pojawiły się większe dysproporcje będące bezpośrednim wpływem danego rodzaju krzemionki na mechanizm zagęszczania

struktury mieszaniny. W przypadku cieczy o stężeniach 20 i 30%, wag. nanokrzemionki najkrótszymi okresami zagęszczania odznaczyły się ciecze zawierające krzemionkę MOX80, najdłuższymi zaś napełnione OX50.

Zaobserwowano również, że zarówno stężenie oraz rodzaj napełniacza ma istotny wpływ na współczynnik zagęszczania badanych układów oraz realny przyrost lepkości cieczy nienewtonowskiej w trakcie ścinania (rys. 69-70). Dla każdej z badanych stężeń cieczy, najwyższe wartości Tr oraz vi osiągały STF-y zawierające krzemionkę MOX80, najniższymi zaś OX50. Wraz ze wzrostem stężenia, dla każdej z badanych cieczy wartości współczynnika zagęszczania oraz przyrostu lepkości rosły.



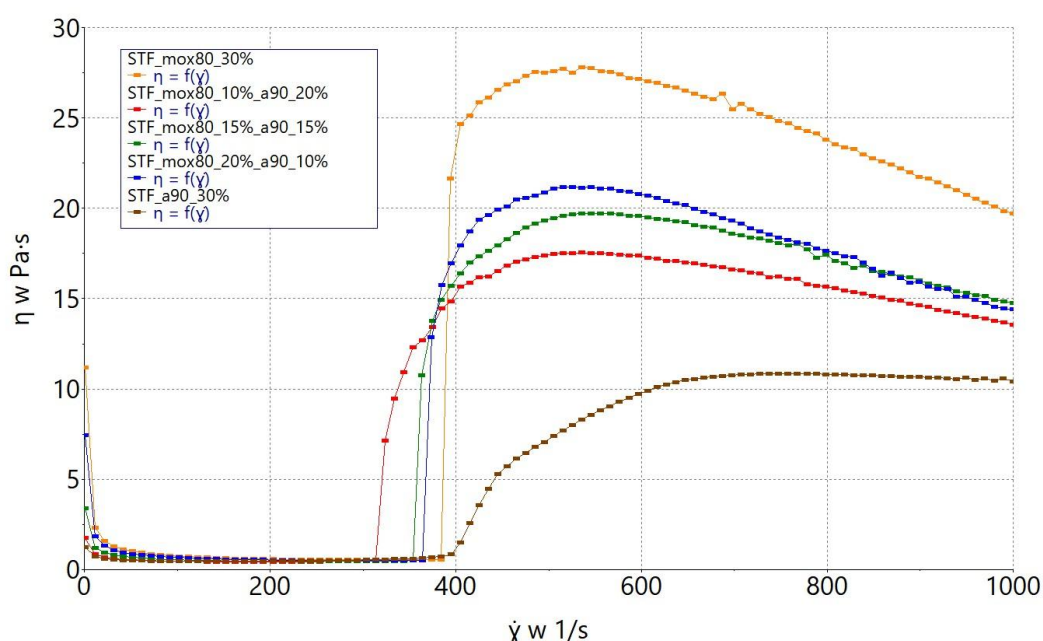
Rys. 69. Analiza współczynnik zagęszczania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 10-30% wag. nanokrzemionki.



Rys. 70. Analiza przyrostu lepkości dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 10-30% wag. nanokrzemionki.

Podsumowując, najlepsze rezultaty badań uzyskano dla kompozycji cieczy nienewtonowskiej zawierających krzemionkę Aerosil MOX80, zwłaszcza dla kompozycji o najwyższym stężeniu tego napelniacza. W związku z tym, ciecze zagęszczane ścinaniem zawierające krzemionkę MOX80 stanowiły bazę dla kompozycji wytwarzanych w kolejnym etapie badań.

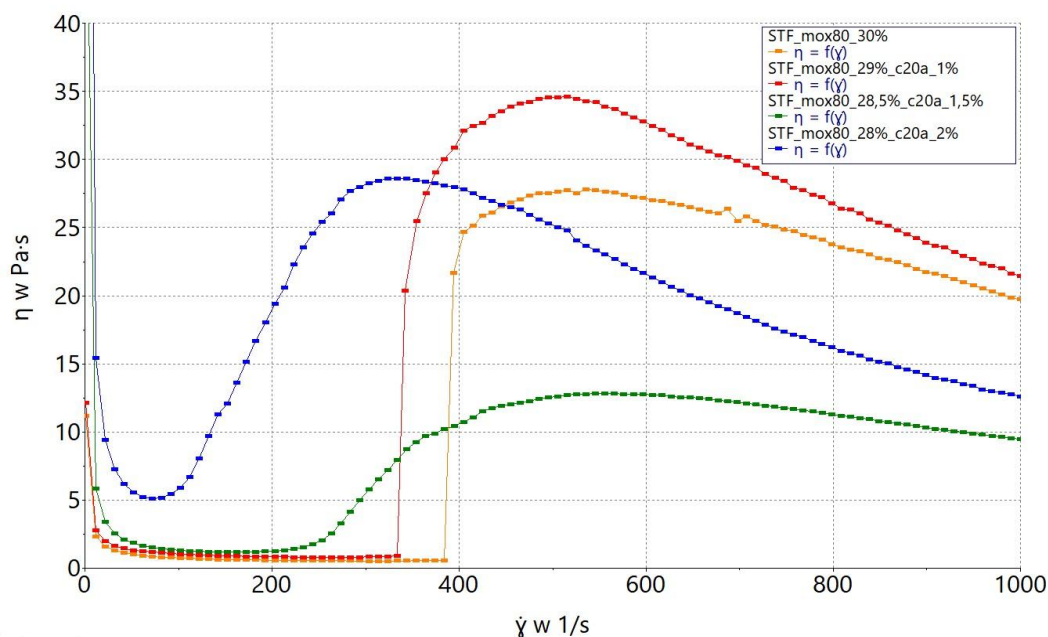
Na podstawie analizy wyników z pierwszego etapu, wytypowano najkorzystniejszą zawartość krzemionki, która wyniosła 30% wag. Natomiast najskuteczniejszą w działaniu okazała się krzemionka Aerosil MOX80, którą zastosowano jako skład wyjściowy do etapu drugiego. W tej części prac skupiono się na modyfikacji cieczy wyjściowej w celu poprawy jej parametrów reologicznych. W tym celu zweryfikowano efekt synergii dwóch rodzajów nanokrzemionek MOX80 i A90 zmieszanych ze sobą w trzech proporcjach wagowych odpowiednio: 1:2, 1:1 oraz 2:1. Zupełnie innym podejściem było zastosowanie bentonitu Cloisite 20A jako dodatkowego napelniacza w cieczach zagęszczanych ścinaniem. Wykonano trzy ciecze z zastosowaniem krzemionki MOX80, o całkowitym stężeniu 30% wag. mieszaniny z dodatkiem 1, 1,5 oraz 2% wag. bentonitu. Wyniki badań opracowanych cieczy przedstawiono na rysunkach 71-73.



Rys. 71. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości całkowitej 30% wag. nanokrzemionki Aerosil MOX80 i A90.

Na rysunku 71 zestawiono krzywe lepkościowe cieczy napełnionych mieszaniną dwóch rodzajów krzemionek w ich różnych stosunkach wagowych wraz z STF-ami zawierającymi wyłącznie krzemionkę MOX80 lub A 90, które stanowiły próby odniesienia. W stosunku do

cieczy STF_mox80_30% mieszanie krzemionek nie przyczyniło się do poprawy efektu zagęszczania przy ścinaniu. Ciecze zawierające mieszaninę krzemionek osiągały efekt pośredni między próbami odniesienia. Tam gdzie udział krzemionki MOX80 był większy, kształt krzywej oraz efekt zagęszczenia był zbliżony do krzywej STF_mox80_30%. Analogicznie dla cieczy z większym udziałem w kompozycji krzemionki A90, krzywa lepkościowa była najbardziej zbliżona do krzywej referencyjnej STF_A90_30%.

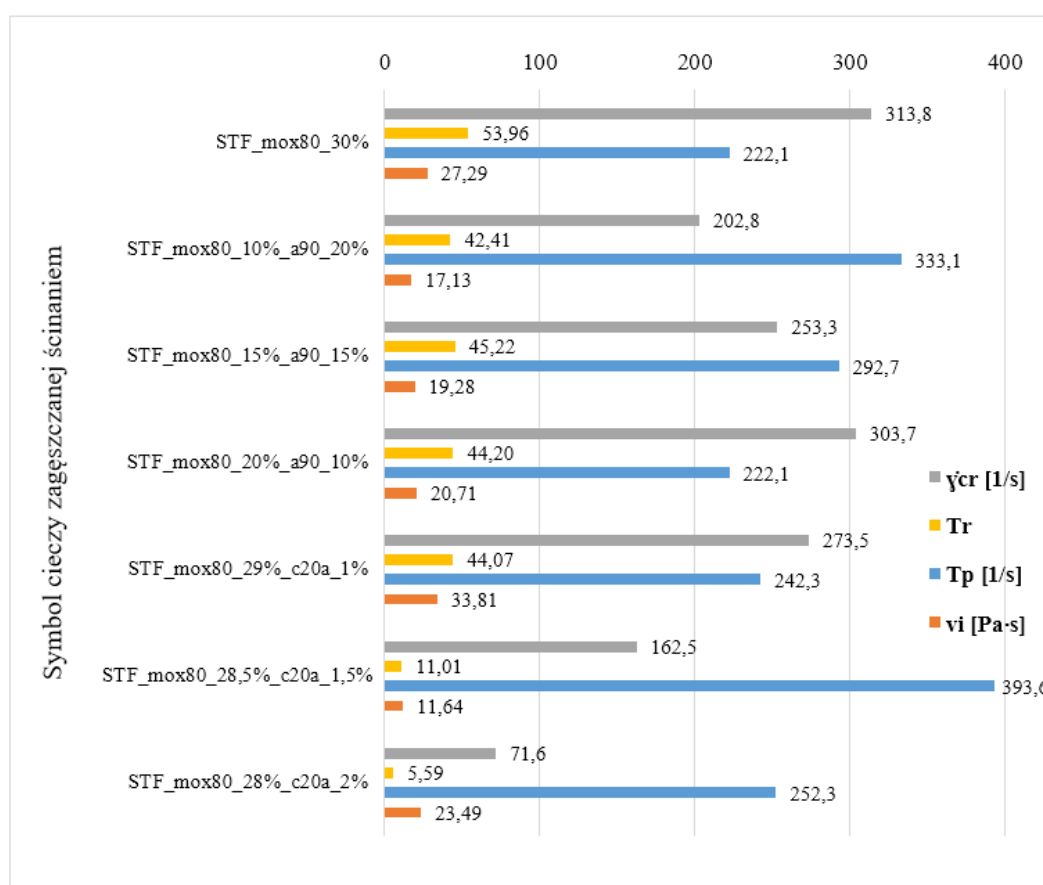


Rys. 72. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości całkowitej 30% wag. z dodatkiem bentonitu Cloisite 20A.

Pomiary reologiczne cieczy zawierających dodatek bentonitu wykazały wpływ tego napęniacza na mechanizm ich zagęszczania (rys. 72). Wraz ze wzrostem dodatku bentonitu, zagęszczanie układu zaczynało się przy niższych wartościach ścinania. Spośród zmodyfikowanych cieczy jedynie ciecz zawierająca 1% bentonitu (STF_mox80_29%_c20a_1%) uzyskała lepsze parametry reologiczne od referencyjnej cieczy STF_mox80_30%. Mimo, że ciecz STF_mox80_28%_c20a_2% osiągnęła wyższą maksymalną wartość lepkości niż próbka odniesienia, to jej przyrost lepkości w wyniku zagęszczenia układu, był niższy.

Na rysunku 73 zestawiono wartości szybkości krytycznej, współczynnika zagęszczania, okresu zagęszczania oraz przyrostu lepkości dla cieczy sporządzonych w etapie drugim. Porównując ciecze zawierające 2 rodzaje krzemionki, wzrost udziału krzemionki MOX80 w cieczy wpływał na aktywację mechanizmu zagęszczania przy wyższych wartościach szybkości ścinania. Wartości współczynnika zagęszczania dla tych badanych cieczy były

zbliżone. Najwyższą wartość ($Tr = 45,55$) z nich osiągnęła ciecz STF_mox80_15%_a90_15%. Jednakże ciecz STF_mox80_20%_a90_10% odznaczyła się krótszym czasem osiągnięcia maksymalnej lepkości układu oraz największym przyrostem lepkości. Porównując ciecz zawierającą dodatek bentonitu, powyżej omówiono wpływ tego napelniacza na wartość krytycznej szybkości ścinania. Najwyższą wartość współczynnika zagęszczania ($Tr = 44,07$) osiągnęła ciecz STF_mox80_29%_c20a_1%, która była wyższa 4-krotnie od Tr dla STF_mox80_28,5%_c20a_1,5% i prawie 8-krotnie dla STF_mox80_28%_c20a_2%. Ponadto ciecz z dodatkiem 1% bentonitu posiadała najkrótszy okres zagęszczania oraz największy przyrost lepkości.



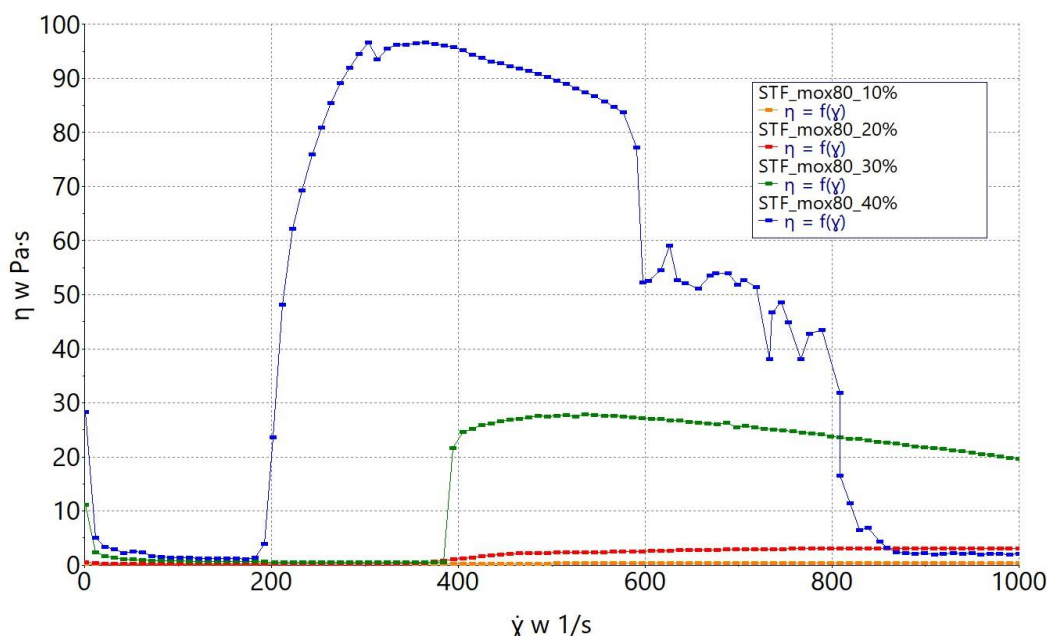
Rys. 73. Zestawienie parametrów reologicznych: krytyczna szybkość ścinania ($\dot{\gamma}_{cr}$), współczynnik zagęszczania (Tr), okres zagęszczania (T_p), przyrost lepkości (ν_i) dla modyfikowanych cieczy zagęszczanych ścinaniem.

Porównując ciecz STF_mox80_29%_c20a_1% z STF_mox80_30%, ta pierwsza posiadała niższy współczynnik zagęszczania cieczy oraz nieznacznie wydłużony okres jej zagęszczania w porównaniu do cieczy referencyjnej. Jednakże na uwagę zasługuje fakt, że dodatek 1% wag. bentonitu spowodował znaczną poprawę przyrostu lepkości w stosunku do STF_mox80_30%.

W oparciu o analizę wyników z badań reologicznych, stwierdzono, że zastosowanie dodatku (w niewielkich ilościach) innego napelniacza mineralnego, stworzyło realne szanse na

modyfikację mechanizmu zagęszczania oraz poprawę niektórych parametrów reologicznych. Ta wiedza stała się punktem wyjściowym do ostatniego etapu jakim była optymalizacja cieczy zagęszczanych ścinaniem.

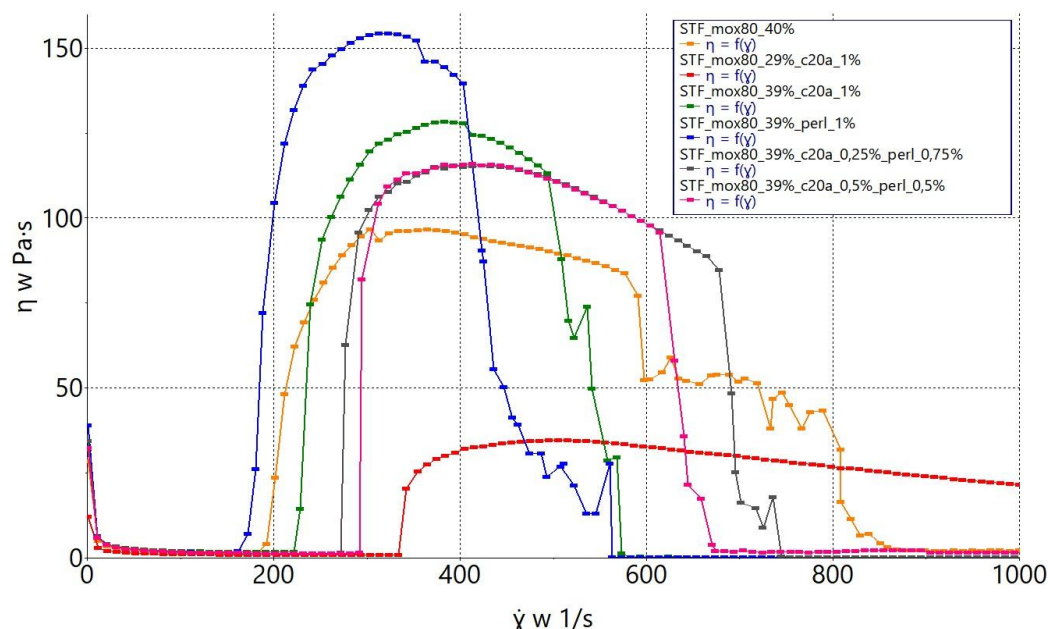
Ostatni etap wytwarzania STF-u polegał na optymalizacji najbardziej obiecujących cieczy. Optymalizację rozpoczęto od próby zwiększenia stężenia napełniacza w cieczy zagęszczanej ścinaniem. Udało się uzyskać ciecz o zawartości 40% wag. krzemionki Aerosil MOX80, którą poddano badaniu reologicznemu. Tak otrzymane wyniki w postaci krzywej lepkościowej przedstawiono na rysunku 74 i zestawiono z cieczami o niższych stężeniach napełniacza, otrzymanych w pierwszym etapie. Zwiększenie stężenia napełniacza spowodowało trzy widoczne zmiany. Po pierwsze 3,5-krotny przyrost lepkości, rozpoczynający się przy 2-krotnej niższej szybkości ścinania w stosunku do STF_mox80_30%. Zupełnie nowym zjawiskiem, nie występującym przy niższych stężeniach, była „trwałość zagęszczenia” układu. Po przekroczeniu pewnej szybkości ścinania, lepkość zaczynała drastycznie spadać, a STF zachowywała się jak ciecz newtonowska. Na potrzeby zdefiniowania tego zjawiska wprowadzono nowy parametr reologiczny: okres trwałości zagęszczenia cieczy (T_s), będący okresem między wartością szybkości ścinania, przy której zarejestrowano znaczny spadek lepkości, a krytyczną szybkością ścinania.



Rys. 74. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 10, 20, 30 i 40% wag. nanokrystalicznej krzemionki Aerosil MOX80.

Następnie poddano optymalizacji cieczy zawierające inne napełniacze mineralne. Wykonano cieczy o całkowitym stężeniu 40% wag. napełniaczy, przy czym 39% wag.

stanowiła krzemionka natomiast pozostały 1% stanowiły inne dodatki: bentonit i/lub perlit. Otrzymane ciecze poddano badaniom reologicznym, którego wyniki w postaci krzywych lepkościowych przedstawiono na rysunku 75.

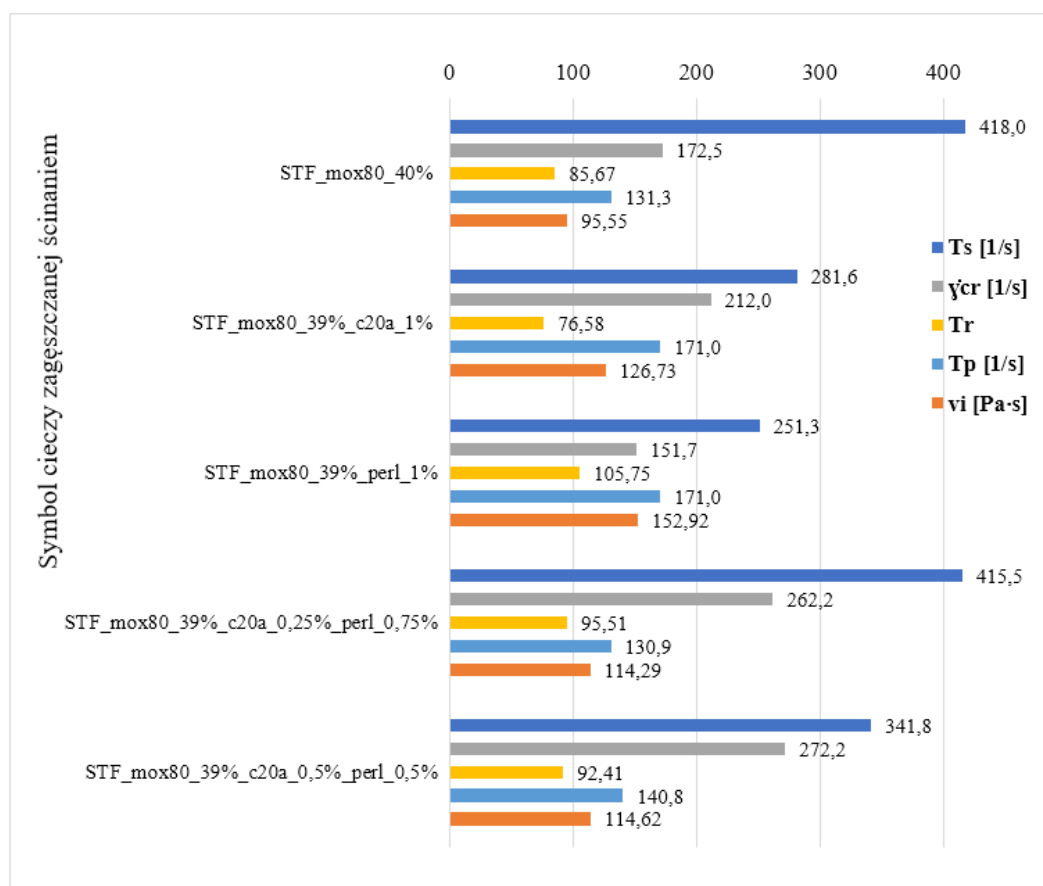


Rys. 75. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem na bazie krzemionki Aerosil MOX80, z dodatkiem bentonitu Cloisite 20A oraz perlitu.

Dodatkowo zestawiono krzywą cieczy STF_mox80_40% oraz STF_mox80_29%_c20a_1%. Zarówno dodatek 1% bentonitu i perlitu spotęgował przyrost lepkości, jednakże kosztem trwałości mechanizmu zagęszczania układu, w porównaniu do cieczy STF_mox80_40% oraz STF_mox80_29%_c20a_1%. Użycie jednocześnie obu dodatków przyniosło ciekawy efekt, mogący być kompromisem między cieczami STF_mox80_39%_c20a_1%/ perl_1%, a STF_mox80_40%. Niższy przyrost lepkości tych cieczy (w stosunku do cieczy zawierających 1% wag. jednego dodatku) rekompensowany był przez dłuższą żywotność efektu zagęszczania układu.

Na rysunku 76 zestawiono wartości: okresu trwałości zagęszczenia, szybkości krytycznej, współczynnika zagęszczania, okresu zagęszczania oraz przyrostu lepkości dla cieczy sporządzonych w etapie trzecim. Niemal identycznym, najtrwalszym stanem zagęszczenia odznaczyły się ciecze STF_mox80_40% (418,0 1/s) oraz STF_mox80_39%_c20a_0,25%_perl_0,75% (415,5 1/s). Stabilność zagęszczenia układu trwała najkrócej u cieczy STF_mox80_39%_c20a_1% oraz STF_mox80_39%_perl_1%, które z kolei posiadały najwyższy przyrost lepkości. Dla cieczy z bentonitem wyniósł on 126,73 Pa·s, a z perlitem aż 152,93 Pa·s. Dodatkowo ciecz STF_mox80_39%_perl_1% posiadała najwyższą wartość

współczynnika zagęszczenia (105,75) oraz najniższą krytyczną szybkość ścinania równą 151,7 1/s.



Rys. 76. Zestawienie parametrów reologicznych: okres trwałości zagęszczenia (Ts), krytyczna szybkość ścinania ($\dot{\gamma}_{cr}$), współczynnik zagęszczania (Tr), okres zagęszczania (Tp), przyrost lepkości (vi) dla modyfikowanych cieczy zagęszczanych ścinaniem.

Parametry reologiczne cieczy STF_mox80_39%_c20a_0,25%_perl_0,75% oraz STF_mox80_39%_c20a_0,5%_perl_0,5% były do siebie zbliżone, jednakże pierwsza z wymienionych posiadała dłuższą żywotność zagęszczenia, krótszy okres zagęszczania oraz wyższy przyrost lepkości. Porównując całościowo wszystkie parametry reologiczne, ciecz STF_mox80_39%_c20a_0,25%_perl_0,75% stanowiła idealny kompromis pomiędzy najbardziej trwałą cieczą STF_mox80_40%, a STF_mox80_39%_perl_1% posiadającą największy przyrost lepkości. Ciecz zawierająca zarówno bentonit i perlit w stosunku wagowym 3:1, łączyła niejako zalety obydwu tych cieczy, stając się najlepszym wynikiem procesu optymalizacji cieczy zagęszczanych ścinaniem.

Proces wytwarzania, modyfikacji i optymalizacji cieczy zagęszczanych ścinaniem zaowocował nie tylko opracowaniem „pożądaney cieczy”, ale także dostarczył kilka ważnych informacji. Powyższe badania pokazują, że mechanizmem zagęszczania można i da się

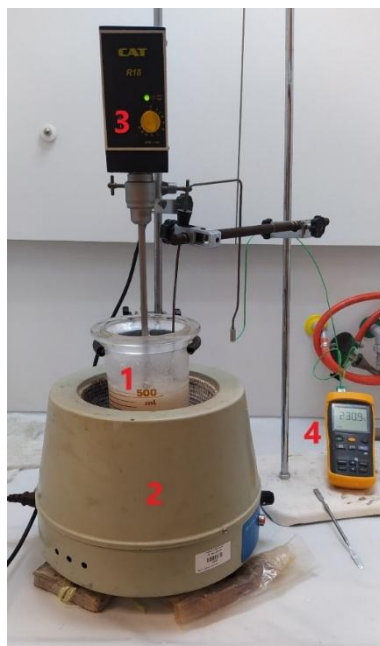
sterować. Wykonuje się to za pomocą różnych stężeń oraz rodzajów napelniaczy zawartych w cieczy. Dzięki wiedzy na temat ich wpływu na efekt zagęszczania, można zaprojektować ciecze, których mechanizm zagęszczania będzie aktywowany przy wyższych lub niższych szybkościach ścinania. Tak użyte w odpowiedniej kolejności ciecze, będą skutecznie absorbować energię pocisku na każdym etapie penetrowanego przez nią pancerza.

Wyniki badań reologicznych przekładają się na praktyczną skuteczność cieczy zagęszczanych ścinaniem. Zostało to wykazane podczas badań testu przebicia udarowego kompozytów modyfikowanych STF-em. Uzyskane wyniki z tych prac badawczych przedstawiono i opisano w artykule naukowym autorstwa K. Czecha oraz M. Oleksego: „Innovative method for studying impact energy absorption of hybrid polymer composites used in the defence industry” [259]. Ponadto na podstawie zdobytej, w ramach pracy badawczej, wiedzy technologicznej opracowano i złożono wnioski o udzielenie patentu na wynalazek: „Ciecz nienewtonowska, sposób otrzymywania cieczy nienewtonowskiej oraz kompozyt polimerowy”, o numerze zgłoszenia: P.451736.

2.5.6. Dobór STG do modyfikacji tkanin

Żele zagęszczane ścinaniem (STG), również należą do grupy materiałów wykazujących właściwości absorpcyjne energii, dzięki temu mogą znaleźć realne zastosowanie w przemyśle zbrojeniowym. Opracowana w ramach pracy: finalna receptura, warunki procesu otrzymywania oraz technologia aplikacji STG, były wynikiem obszernej analizy literatury połączonej z wieloetapową pracą laboratoryjną. Uzyskana w ramach niniejszego etapu pracy wiedza technologiczna oraz wyniki badań, posłużyły do opracowania i złożenia wniosku o udzielenie patentu na wynalazek: „Żel nienewtonowski, sposób otrzymywania żelu nienewtonowskiego oraz kompozyt polimerowy”, o numerze zgłoszenia: P.451737.

Pierwszym etapem było otrzymanie prepolimeru żelu z oleju silikonowego OM-350 oraz kwasu tetraborowego. Syntezę prepolimeru, przeprowadzono za pomocą aparatury (rys. 77) w skład, której wchodził: szklany reaktor o pojemności 500 cm³, czasza grzewcza, mieszadło mechaniczne z mieszadłem śmigłowym oraz termopara w zakresie pomiaru od 0 do 300°C. Do reaktora wlewo odpowiednią ilość oleju metylowego i rozpoczęto ogrzewanie. Gdy temperatura oleju osiągnęła 200°C, włączono mieszadło i ustawiono obroty do 700 obr./min. Następnie rozpoczęto dodawanie porcjami kwasu tetraborowego, którego odważona ilość stanowiła 30% wag. zakładanej mieszaniny.



Rys. 77. Aparatura do syntezy prepolimeru STG: 1- reaktor, 2- czasza grzewcza, 3- mieszadło mechaniczne z mieszadłem śmigłowym, 4- termopara.

W przypadku braku kwasu tetraborowego, można go otrzymać w wyniku wyprężania kwasu borowego przez 2 godziny w temperaturze 170°C. Po wprowadzaniu kwasu, zwiększono stopniowo obroty mieszadła do 12-14 tys. obr./min. Reakcję prowadzono w zakresie temperatur 220-240°C przez około 45 min. Po tym czasie mieszanina zwiększyła swoją lepkość oraz zmieniła kolor z transparentno brunatnego na mlecznobiały (rys. 78). Gotowy prepolimer STG, następnie przelano na gorąco do krystalizatora i odstawiono do ostygnięcia.



Rys. 78. Wygląd gotowego prepolimeru STG.

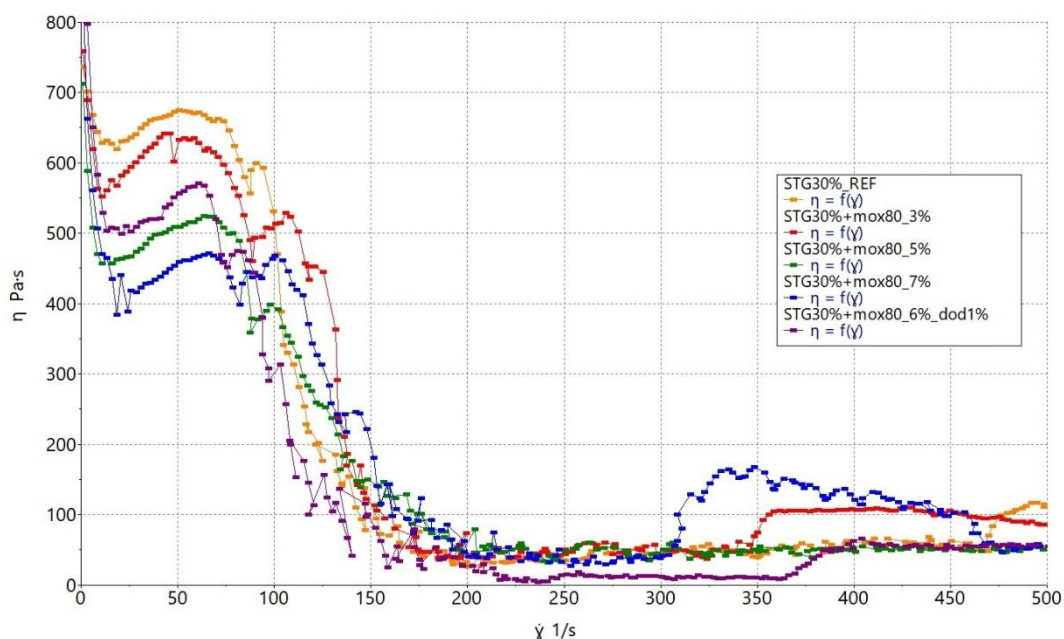
Polimeryzację STG rozpoczęto od zmieszania prepolimeru z nadtlakiem benzoilu w stosunku wagowym 25:1. Łączenie ze sobą składników wykonano w procesie walcowania mieszającego na dwuwalcarce. Po dokładnym wymieszaniu substratów, całość przełożono do krystalizatora i umieszczono w suszarce z wymuszonym obiegiem na 2 godziny w temperaturze 102°C, w celu pełnej polimeryzacji żelu (rys. 79). Po zakończeniu procesu, krystalizator z żelem wyciągnięto z suszarki i pozostawiono do ostygnięcia. Na etapie walcowania mieszającego jest możliwa modyfikacja żelu, poprzez dodatek napełniaczy mineralnych tj.: krzemionki, perlitu, bentonitu.



Rys. 79. Próbkę żelu zagęszczanego ścinaniem podczas polimeryzacji w suszarce z wymuszonym obiegiem.

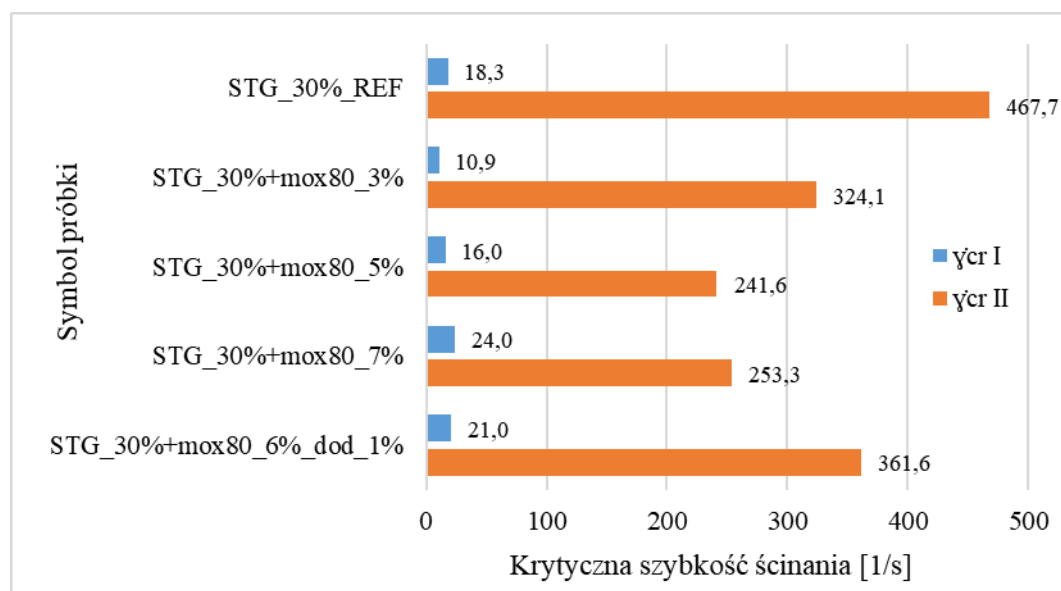
2.5.6.1. Badanie reologiczne modyfikowanych żeli zagęszczanych ścinaniem

Przygotowano 5 próbek żelu zagęszczanego ścinaniem, gdzie pierwsza stanowiła próbę referencyjną (STG_30%_REF). Kolejne 3 próbki zawierały zmodyfikowany żel poprzez dodatek: 3% (STG_30%+mox80_3%), 5% (STG_30%+mox80_5%), 7% (STG_30%+mox80_7%) wagowych krzemionki MOX80. Ostatnia próbka zawierała 6% krzemionki i 1% mieszaniny bentonitu i perlitu w stosunku 1:3 (STG_30%+mox80_6%_dod_1%). Badaniem weryfikującym skuteczność opracowanych mieszanek były pomiary zmiany lepkości układu w funkcji szybkości ścinania, prowadzone na reometrze Rheostress 6000 wg procedury podanej w rozdziale 2.4.1.3. Na podstawie otrzymanej krzywej (rys. 80) wyznaczono następujące parametry reologiczne: krytyczną szybkość ścinania ($\dot{\gamma}_{cr}$), współczynnik zagęszczania (Tr), okres zagęszczania (Tp), przyrost lepkości (ν_i). Wyznaczone parametry reologiczne zestawiono i przedstawiono na rys. 81-84.



Rys. 80. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla żeli zagęszczanych ścinaniem modyfikowanej krzemionką Aerosil MOX80, z dodatkiem bentonitu Cloisite 20A oraz perlitu.

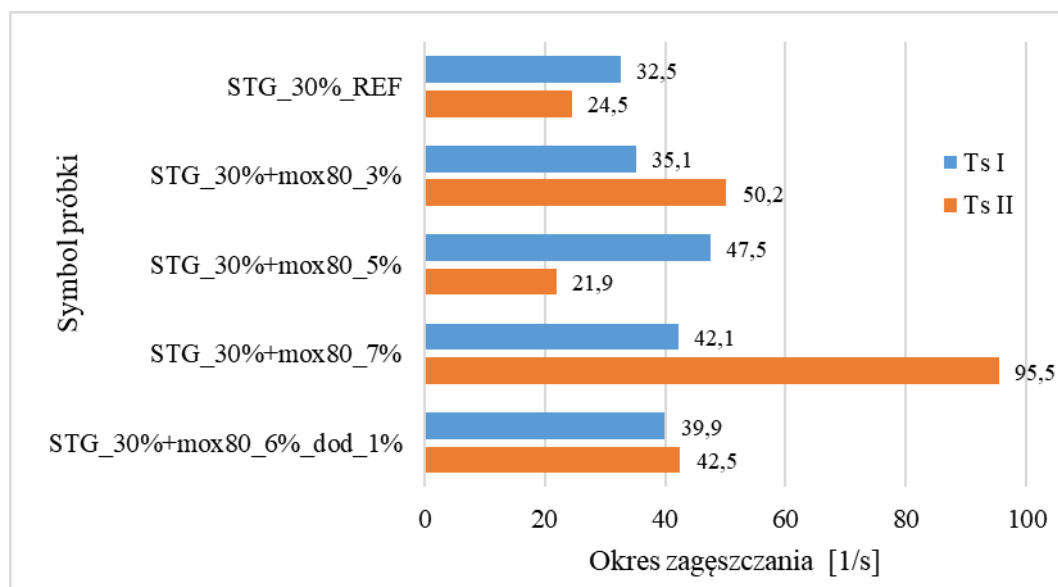
Analiza krzywych zmiany lepkości układu w funkcji szybkości ścinania (rys. 80) wykazała, że dla żeli zagęszczanych ścinaniem efekt zagęszczenia pojawił się dwukrotnie (składał się z dwóch faz) w trakcie pomiaru. Pierwsza faza występowała w zakresie szybkości ścinania 10-100 1/s, natomiast druga rozpoczynała się i trwała w przedziale od 240 do 500 1/s.



Rys. 81. Analiza krytycznej szybkości ścinania dla modyfikowanych żeli zagęszczanych ścinaniem.

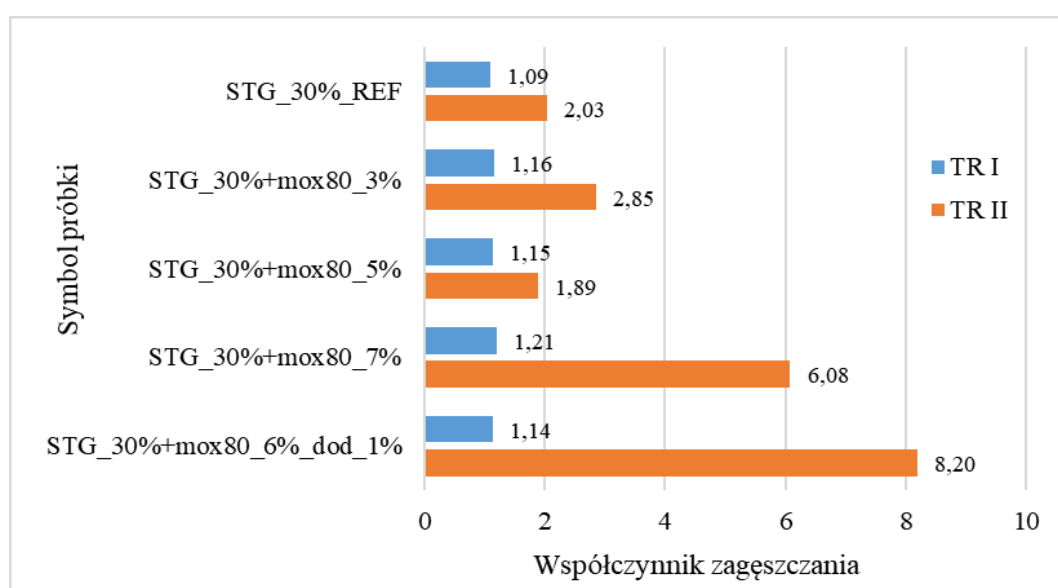
Wartości pierwszej krytycznej wartości ścinania ($\dot{\gamma}_{cr I}$) dla badanych żeli (rys. 81) pojawiły się przy bardzo niskiej szybkości ścinania i oscylowały w przedziale 10,9-24 1/s. Dla drugiej fazy widoczna była większa rozbieżność między wartościami $\dot{\gamma}_{cr}$. Mogło to być spowodowane

wpływem dodatku napelniacza, który przyspieszył rozpoczynanie zagęszczania układu w drugiej fazie.



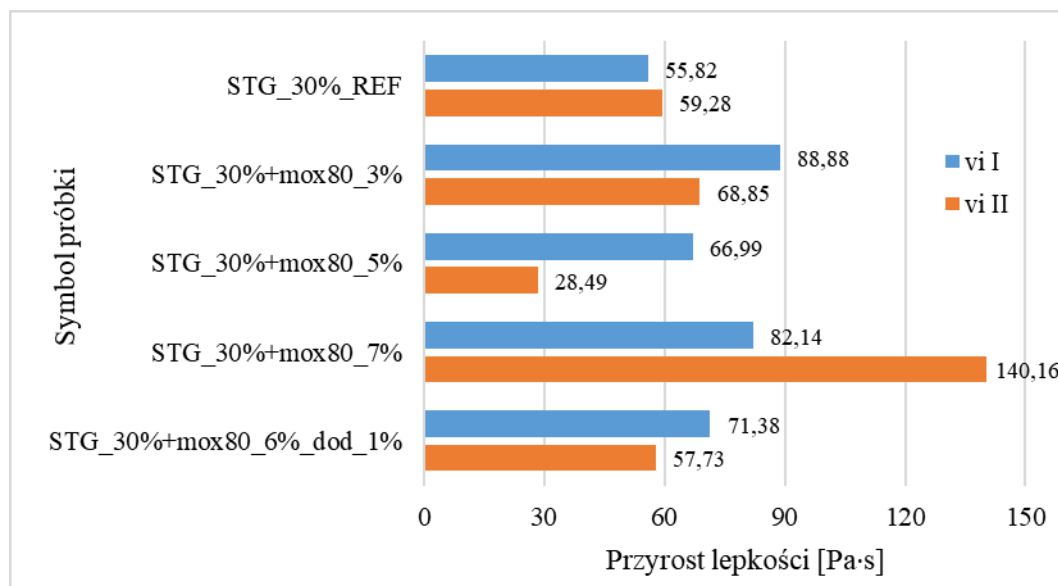
Rys. 82. Analiza okresu zagęszczania dla modyfikowanych żeli zagęszczanych ścinaniem.

Żel referencyjny odznaczył się krótszymi okresami zagęszczania w obydwu fazach w porównaniu do modyfikowanych żeli, za wyjątkiem Ts II dla próbki STG_30%+mox80_5%, której zarazem wartość Ts I była największa spośród badanych żeli. Najdłuższym okresem zagęszczania w drugiej fazie odznaczyła się próbka STG_30%+mox80_7% trwającym aż 95,5 1/s. Powyższe wartości okresów zagęszczania (rys. 82) wskazywały wpływ napelniaczy na wydłużenie okresu zagęszczenia układu.



Rys. 83. Analiza współczynnika zagęszczania dla modyfikowanych żeli zagęszczanych ścinaniem.

Wartości TR (rys. 83) dla drugiej fazy były wyższe w porównaniu do fazy pierwszej. Zarówno w pierwszej i drugiej fazie ścinania wartości współczynnika zagęszczania były najniższe dla próbki referencyjnej (oprócz wartości TR II dla STG_30%+mox80_5%). W pierwszej fazie najwyższą wartość współczynnika osiągnął żel z dodatkiem 7% krzemionki, natomiast w drugiej najlepszy wynik należał do próbki STG_30%+mox80_6%_dod_1%.



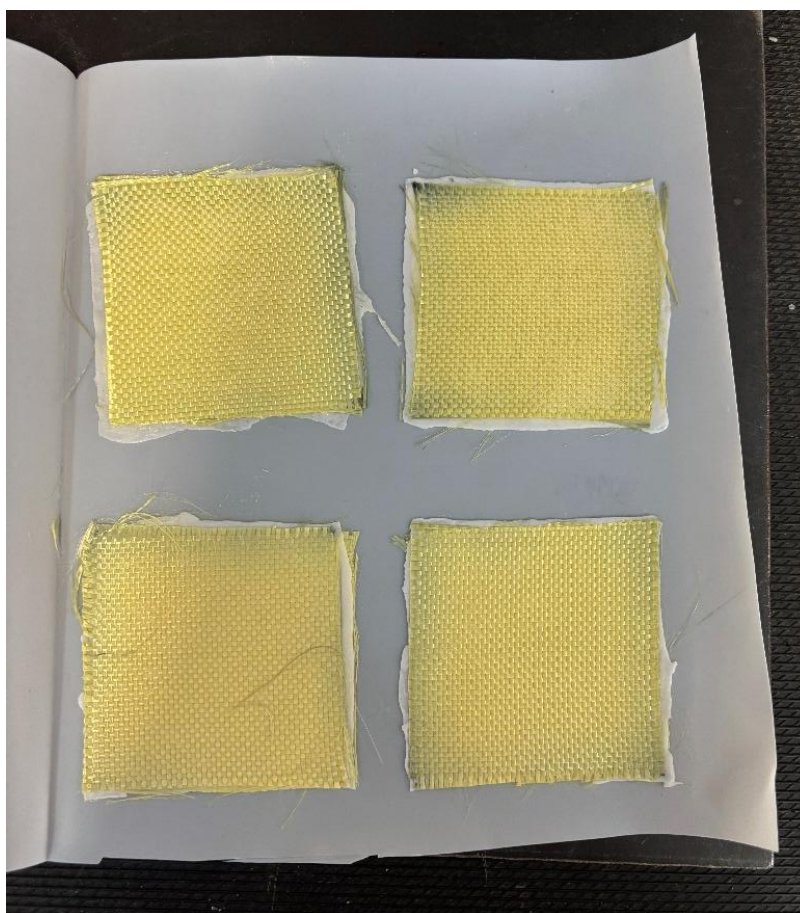
Rys. 84. Analiza przyrostu lepkości dla modyfikowanych żeli zagęszczanych ścinaniem.

W pierwszej fazie przyrost lepkości (rys. 84) był najniższy dla próbki referencyjnej. Jednakże w fazie drugiej większy przyrost lepkości od próbki STG_REF (59,28 Pa·s), wykazały STG_30%+mox80_3% (66,85 Pa·s) oraz STG_30%+mox80_7%, jednocześnie będącym najlepszym wynikiem (aż 140,16 Pa·s). Z kolei żel z dodatkiem 3% krzemionki posiadał najwyższą wartość przyrostu lepkości w pierwszej fazie.

2.5.6.2. Analiza przebiecia udarowego kompozytów zawierających STG

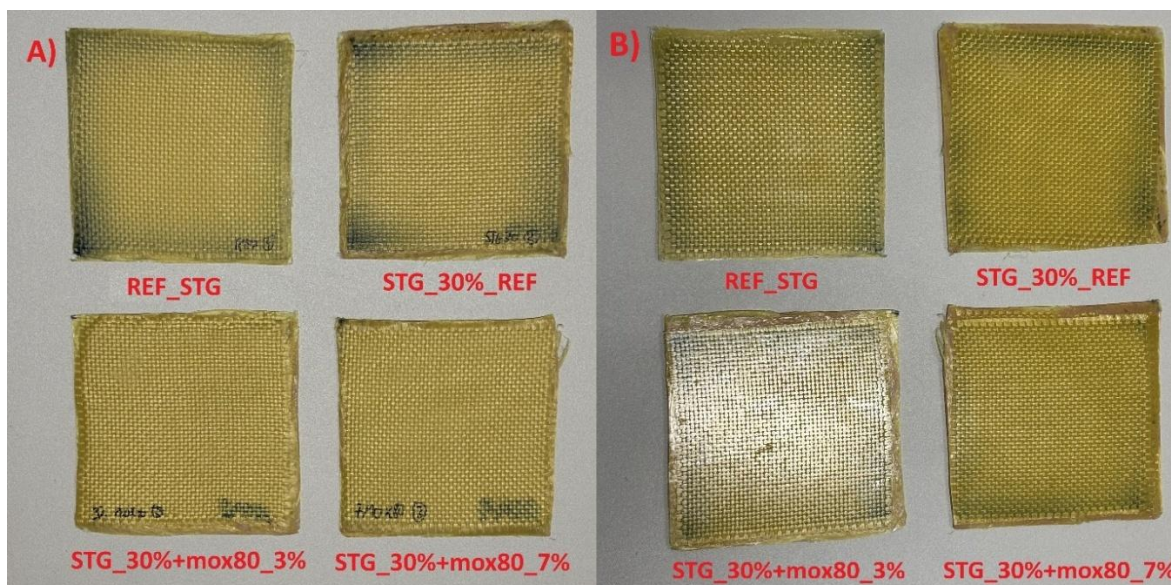
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów reologicznych, do testów na przebiecie udarowe wytypowano dwa zmodyfikowane żele z dodatkiem 3% i 7% wag. krzemionki (STG_30%+mox80_3% oraz STG_30%+mox80_7%). Jako żel odniesienia użyto niemodyfikowany STG (STG_30%_REF). Wykonano 4 rodzaje kompozytów wzmocnionych 4 warstwami tkaniny aramidowej na osnowie z niemodyfikowanej żywicy Epidian 624, utwardzonej utwardzaczem Z1 dodanego w ilości 13% wag. Trzy rodzaje zawierały zmodyfikowane żelami wzmocnienie, natomiast ostatni typ kompozytu, nie zawierał żadnych modyfikacji i stanowił dodatkową próbę referencyjną (REF_STG).

Wykonanie kompozytu rozpoczęto od wulkanizacji poszczególnych żeli za pomocą PBO jako katalizatora, dodanego w stosunku masowym prepolimeru do katalizatora wynoszącym 25:1. Przy użyciu dwuwalcarki wymieszano ze sobą składniki, a następnie żel rozwałcowano na cienkie arkusze, które umieszczono między dwoma warstwami tkaniny aramidowej. Następnie na tak przygotowane pakiety, nałożono warstwę folii teflonowej i umieszczono między płytami w prasie kolumnowej (rys. 85). Następnie wykonano prasowanie przy sile zwarcia 0,5 tony i czasie prasowania równym 3 min. Po zakończonym procesie zmodyfikowane warstwy tkaniny aramidowej umieszczono w suszarce z wymuszonym obiegiem na 2 godziny w temperaturze 102°C w celu pełnej wulkanizacji żelu. Następnie tak zmodyfikowane tkaniny, które stanowiły warstwy wewnętrzne wzmocnienia w badanych kompozytach posłużyły do otrzymywania hybrydowych kompozytów wykonanych metodą worka próżniowego.



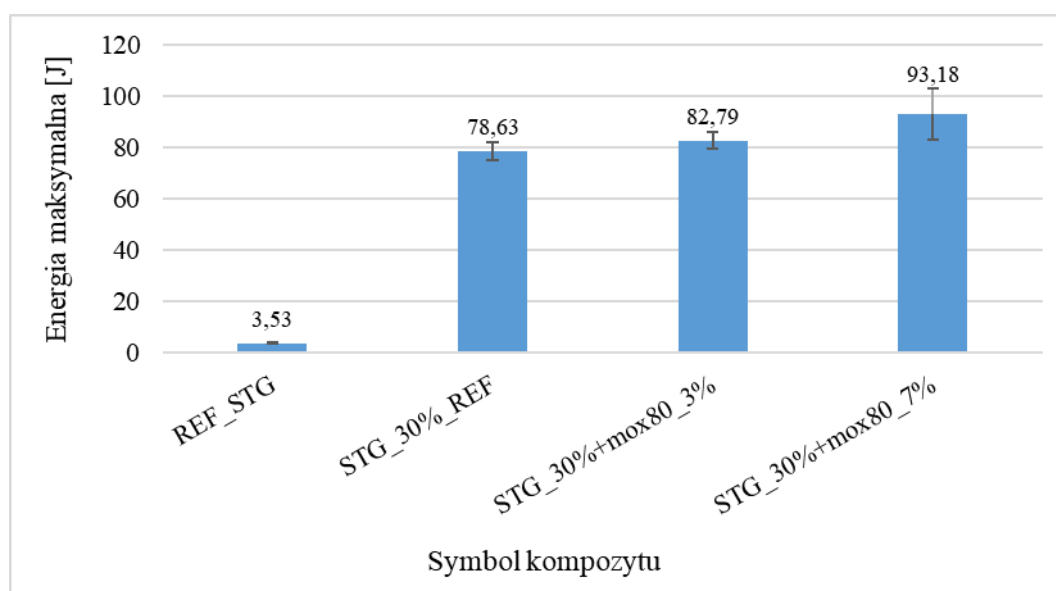
Rys. 85. Przygotowanie tkanin aramidowych do impregnacji żelem za pomocą prasy płytowej.

Kompozyty o wymiarach 80 × 80 mm (rys. 86) przeznaczono do testów na przebicie udarowe metodą „spadającego grotu”. Na próbki zrzucano grot z ciężarem o masie całkowitej 15 kg z wysokości 1 m. Do testów użyto półkulistego grotu o średnicy 20 mm.



Rys. 86. Wygląd kompozytów modyfikowanych STG wykonanych metodą „worka próżniowego”, A)-przód, B)-tył próbek.

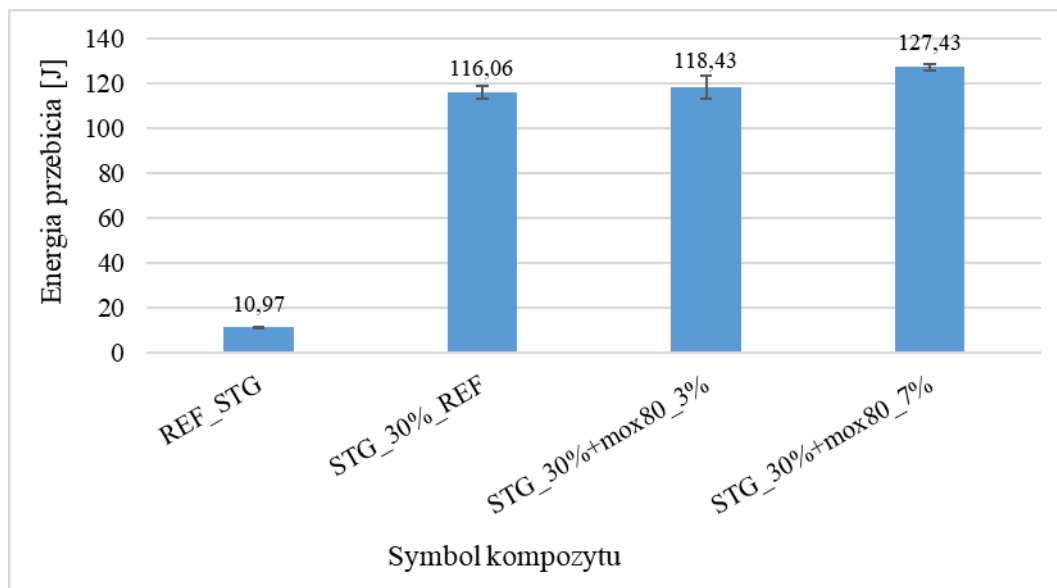
Dla wszystkich kompozytów zawierających żel zagęszczany ścinaniem wartości energii maksymalnej (rys. 87) były kilkudziesięciokrotnie wyższe w porównaniu do niemodyfikowanego kompozytu referencyjnego (3,53 J). Sama modyfikacja żelu, również wpłynęła na poprawę tego parametru, gdzie dodatek 3% i 7% krzemionki spowodował wzrost kolejno o 4,16 J i 14,58 J.



Rys. 87. Wartości energii maksymalnej kompozytów modyfikowanych STG.

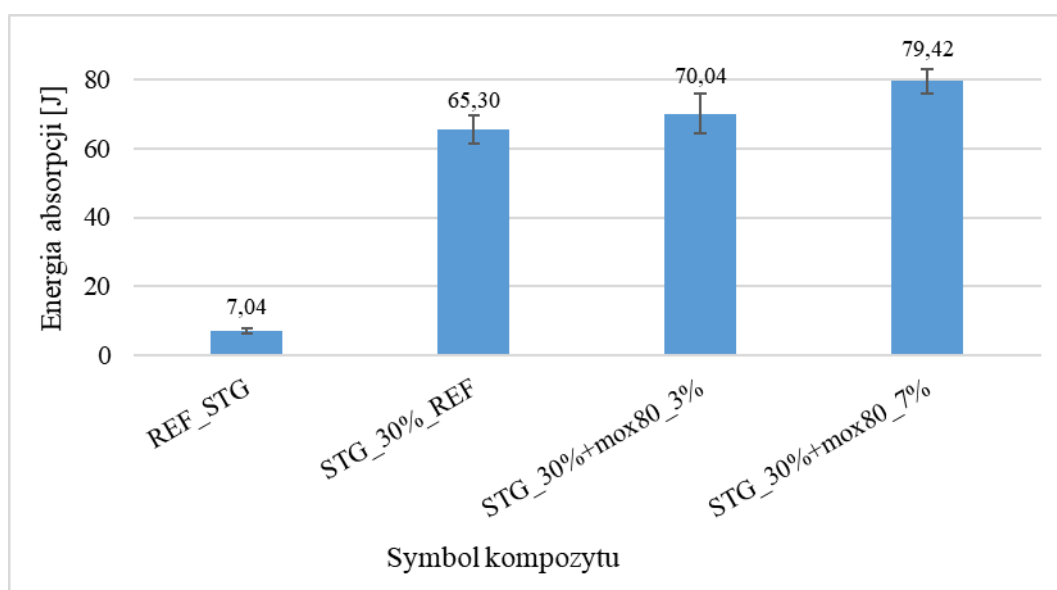
Analogicznie jak w przypadku E_m , wartości energii przebicia (rys. 88) modyfikowanych kompozytów były ponad dziesięciokrotnie wyższe w porównaniu do próbki referencyjnej REF_STG. Najwyższą wartość równą 127,43 J osiągnął kompozyt STG_30%+mox80_7%

czyli o 11,37 J wyższą od wyniku uzyskanego przez kompozyt zawierający niemodyfikowany żel.



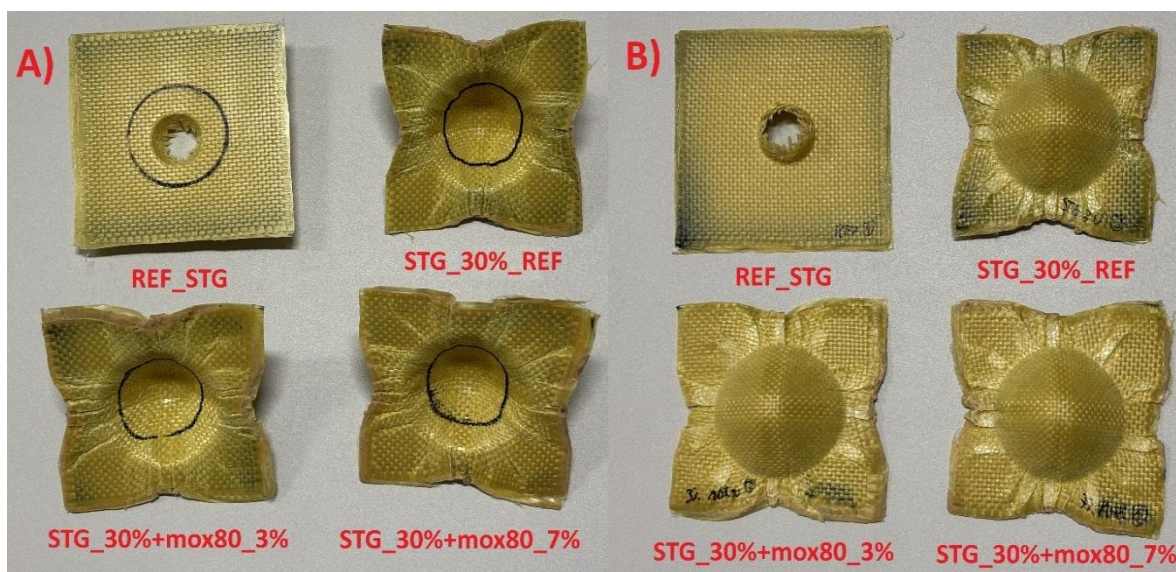
Rys. 88. Wartości energii przebiecia kompozytów modyfikowanych STG.

Wartości zaabsorbowanej energii uderzenia (rys. 89), jasno wskazywały na skuteczność zastosowanego w kompozytach żelu jak i jego dalszej modyfikacji. Najwyższą absorpcję energii równą 79,42 J osiągnął kompozyt STG_30%+mox80_7%, czyli kolejno o 9,38 J i 14,12 J więcej od wyniku uzyskanego przez kompozyt zawierający żel z dodatkiem 3% krzemionki i próbki z niemodyfikowanym żelem. Najniższą wartością zaabsorbowanej energii (7,04 J) wykazał się niemodyfikowany kompozyt referencyjny STG_REF.



Rys. 89. Wartości energii absorpcji kompozytów modyfikowanych STG.

Jego wartość E_a była kolejno około 9-, 10-, 11-krotnie niższa w porównaniu do STG_30%_REF, STG_30%+mox80_3% i STG_30%+mox80_7%. Skuteczność balistyczną badanych kompozytów, zdaje się potwierdzać ich wygląd po wykonanym badaniu „spadającego grotu” (rys. 90). Jedynie niemodyfikowane kompozyty REF_STG uzyskały perforację. Dla pozostałych kompozytów zawierających żele, uderzenie spowodowało uformowanie się charakterystycznych stożków. Nie zaobserwowano w żadnym z tych kompozytów delaminacji czy przzerwania warstw wzmocnienia.



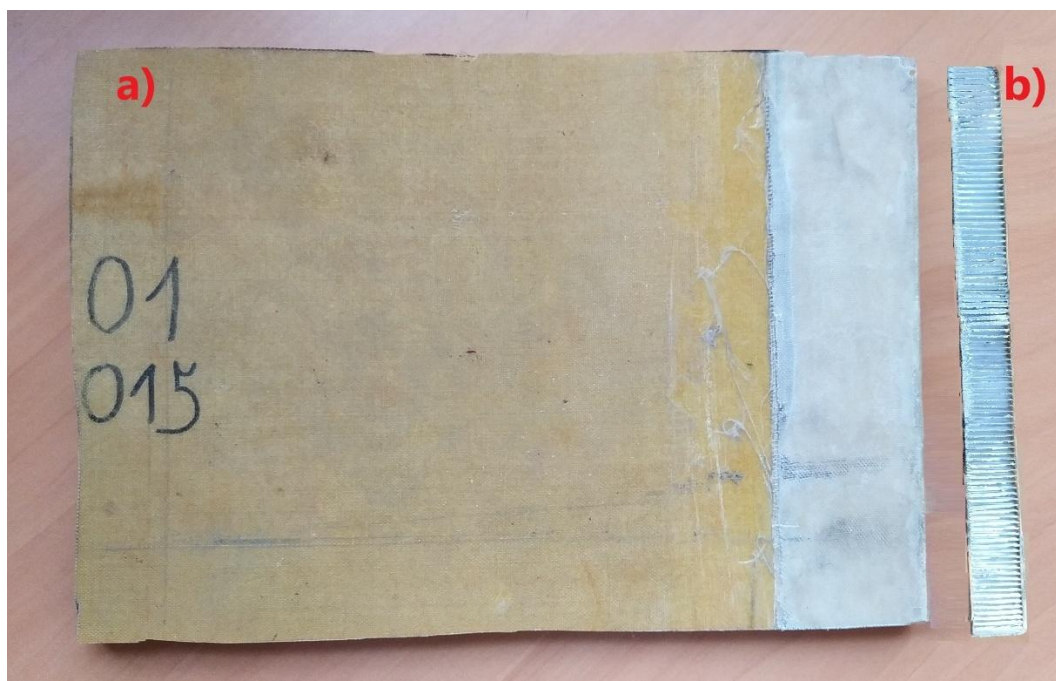
Rys. 90. Wygląd kompozytów modyfikowanych STG. A)- widok od strony uderzenia, B)- tył próbki.

2.5.7. Projektowanie, optymalizacja i wybór termoplastycznej struktury rdzeniowej

Materiał rdzeniowy jest równie ważnym elementem, wchodzącym w skład hybrydowych, strukturalnych kompozytów polimerowych. Jednym z głównych powodów stosowania tych struktur jest zwiększenie/uzyskanie odpowiedniej grubości kompozytu. Dodatkowo otrzymuje się tańszą i lżejszą wersję kompozytu. Jednakże właściwości balistyczne takich materiałów strukturalnych, są gorsze w porównaniu do materiału wzmocnionego jedynie wzmocnieniem tkaninowym mającym taką samą grubość. W przemyśle zbrojeniowym stosowane są głównie struktury typu „plaster miodu”, wykonane z aluminiowych arkuszy lub papieru aramidowego przesyconego żywicą (fenolową). Są to najlżejsze dostępne materiały przekładkowe. Bezsensowne i nieoczywiste staje się wytwarzanie oraz stosowanie takich struktur wykonanych z tworzyw termoplastycznych, które będą charakteryzować się zdecydowanie większą masą. Jednakże, pozostaje kwestia właściwości mechanicznych (w tym balistycznych), posiadanych przez poszczególne struktury. Dlatego tak ważne jest opracowanie (nisko kosztowej) struktury

rdzeniowej, która przy dopuszczalnym wzroście masy własnej, zapewni znaczną poprawę właściwości balistycznych.

W tej części pracy skupiono się na opracowaniu oraz zbadaniu właściwości balistycznych kompozytów, zawierających struktury rdzeniowe wykonane z różnych materiałów według procedury opisanej w rozdziale 2.3.5. W tym celu wykonano, techniką worka próżniowego, kompozyty składające się ze struktury typu „plaster miodu” wykonanej z aluminium (AL), aramidu (AR) oraz tworzywa termoplastycznego kopolimeru akrylonitrylo-butadieno-styrenowego (ABS_P15). Jako okładziny zastosowano po cztery warstwy tkaniny aramidowej na każdą stronę. Główną próbę referencyjną stanowiły kompozyty przekładkowe dostarczone przez Huta Stalowa Wola S.A (rys. 91), z których pozyskano próbki o wymiarach 80×80 mm, do badań na przebicie udarowe metodą „spadającego grotu”. Próbki te oznaczono symbolem „AL_REF”.



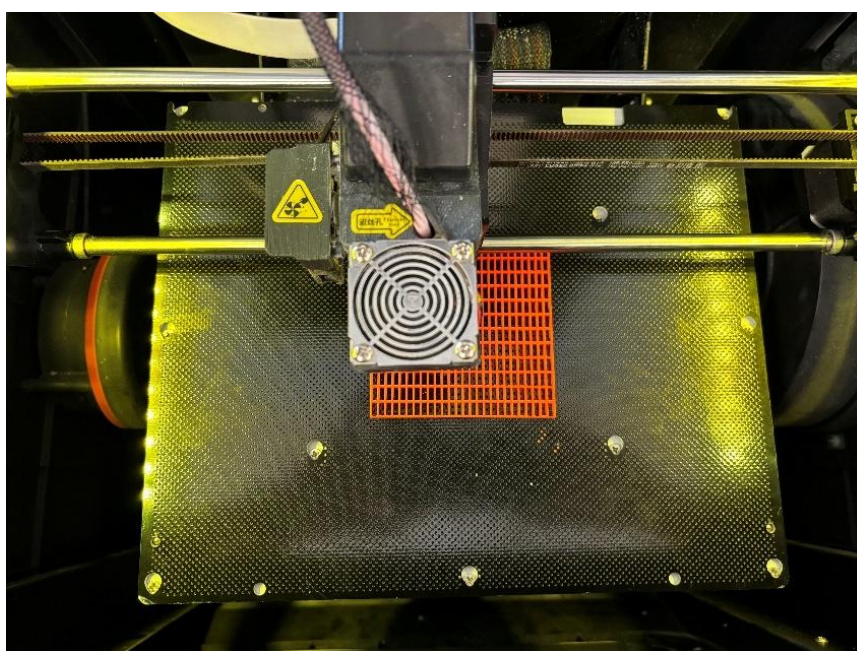
Rys. 91. Fragment kompozytów strukturalnych (składających się z aluminiowego rdzenia i aramidowych okładzin) dostarczonych przez HSW S.A, a)- widok z przodu, b)- widok przekroju kompozytu [165].

Termoplastyczne struktury typu „plaster miodu” otrzymano z wykorzystaniem technik przyrostowych tj. drukowanie modeli 3D za pomocą uplastycznionego filamentu (technika FFF) przy pomocy drukarki 3D UP BOX (rys. 92). Wybrane parametry druku tworzyw polimerowych, użytych do otrzymania zaprojektowanych struktur rdzeniowych, przedstawiono w tabeli 7.

Tab. 7. Parametry druku dla poszczególnych tworzyw polimerowych stosowanych do otrzymania struktur rdzeniowych [165].

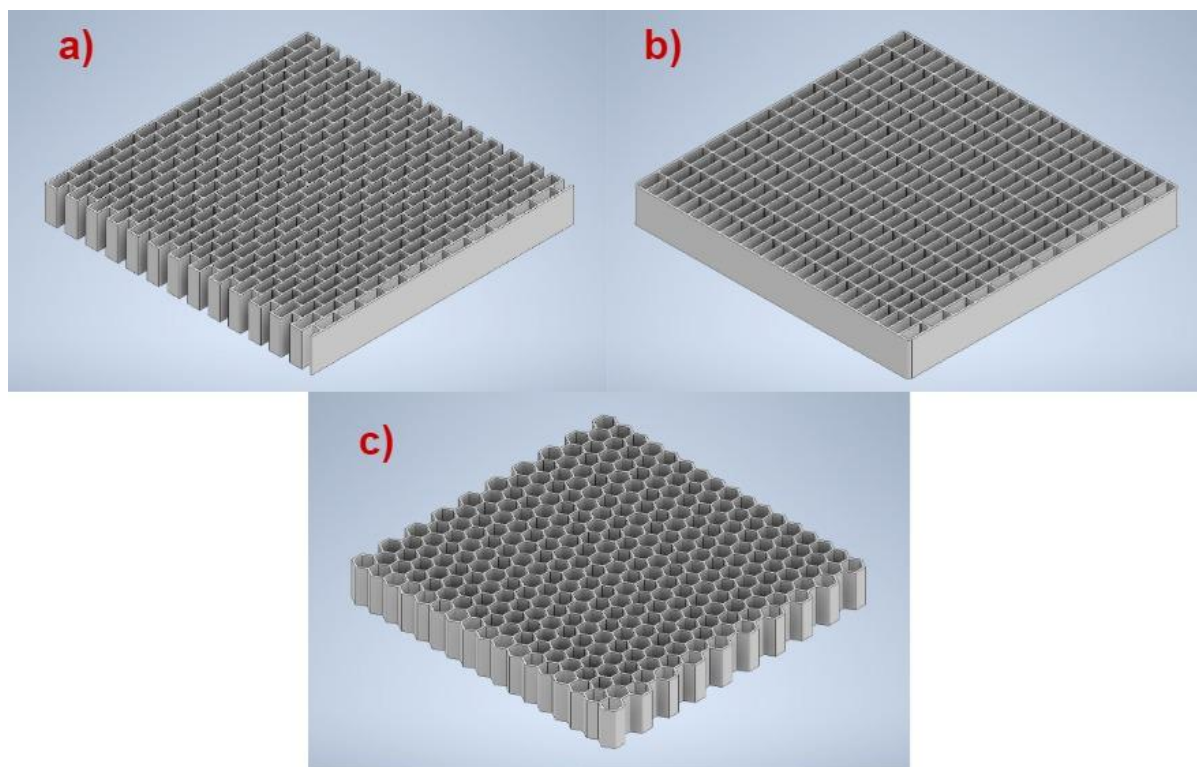
Material	Temperatura dyszy [°C]	Temperatura stołu [°C]	Prędkość drukowania [mm/s]	Stopień wypełnienia [%]	Średnica dyszy [mm]
ABS	240	90	50	99	0,4
ABS+kev	260	100			
PC	260	90			

Modele drukowanych przekładek zostały zaprojektowane w programie Autodesk Inventor Professional 2023. Przykłady zaprojektowanych modeli przekładek zaprezentowano na rysunku 93. Wzór, na którym bazowano podczas tworzenia modelu (rys. 93 a), stanowiły aramidowe przekładki, o prostokątnym kształcie komórek o powierzchni 15 mm², ułożonych względem siebie naprzemiennie.



Rys. 92. Proces druku termoplastycznych struktur „plastra miodu” za pomocą drukarki 3D UP BOX [165].

Wyniki uzyskane w ramach testu przebicia uderowego zachęciły do rozszerzenia i zgłębienia tego zadania. Kolejnym etapem było rozszerzenie badań o modyfikację kształtu, ułożenia i rozmiaru komórek składających się na strukturę „plastra miodu”.



Rys. 93. Modele struktur „plastra miodu” składających się z komórek: a)- prostokątnych, o polu powierzchni 15 mm^2 , ułożonych naprzemianlegle, b)- prostokątnych, o polu powierzchni 15 mm^2 , ułożonych równolegle, c)- sześciokątnych, o polu powierzchni 15 mm^2 lub 31 mm^2 [165].

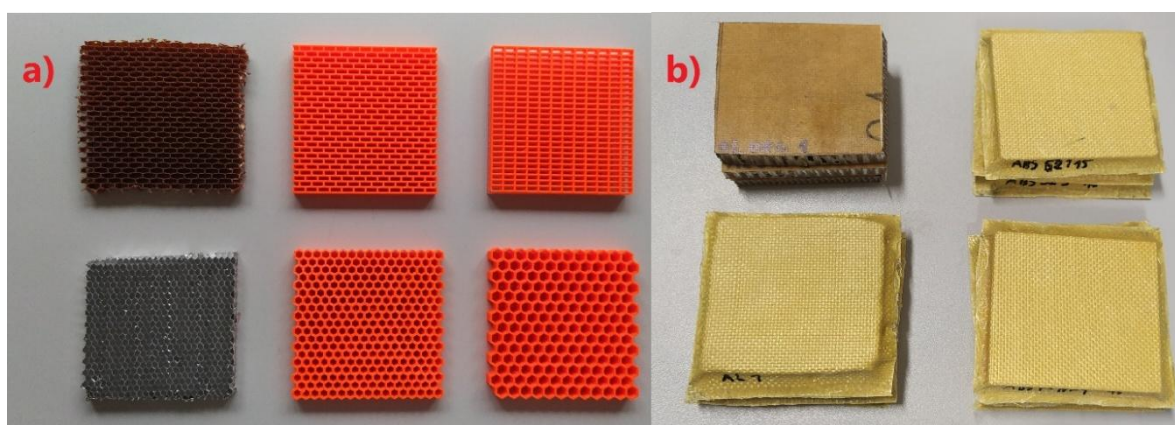
Tak zaprojektowano i otrzymano kompozyty zawierające przekładki składające się z komórek: prostokątnych, o polu powierzchni 15 mm^2 , ułożonych równolegle (ABS_P(r)15), sześciokątnych, o polu powierzchni 15 mm^2 (ABS_SZ15) oraz 31 mm^2 (ABS_SZ31), których modele przedstawiono na rysunku 93 b i c. Równie ważnym aspektem było zbadanie wpływu rodzaju tworzywa polimerowego, z którego została wykonana przekładka, na jej właściwości uderzeniowe. Tak otrzymano kompozyty zawierające strukturę rdzeniową wykonaną: z kopolimeru akrylonitrylo-butadieno-styrenowego napełnionego włóknami kevlaru (ABS/KEV_P(r)15) oraz poliwęglanu (PC_P(r)15). Spis oraz wyniki badań dla wszystkich kompozytów zawierających wyżej wymienione przekładki przedstawiono razem w formie tabeli 8 oraz wykresów (rys. 95, 97-99).

Tab. 8. Opis badanych kompozytów zawierających struktury rdzeniowe [165].

Kompozyty przekładkowe				
lp.	Symbol	Opis		Grubość [mm]
		Struktury rdzeniowej	Okładziny	
1.	AL_REF	Kompozyt referencyjny zawierający strukturę aluminiową, wyprodukowany przez HSW S.A.	Po dwie warstwy tkaniny aramidowej na każdą ze stron przekładki	14,02
2.	AL	Aluminiowa, dostarczona przez HSW S.A.	Po cztery warstwy tkaniny aramidowej na każdą ze stron przekładki	12,10
3.	AR	Aramidowa, o komórkach w kształcie prostokąta, o polu powierzchni 15 mm ² , ułożonych względem siebie naprzemianlegle.		12,02
4.	ABS_P15	Wykonana z ABS-u, o komórkach w kształcie prostokąta, o polu powierzchni 15 mm ² , ułożonych względem siebie naprzemianlegle.		11,88
5.	ABS_P(r)15	Wykonana z ABS-u, o komórkach w kształcie prostokąta, o polu powierzchni 15 mm ² , ułożonych względem siebie równolegle.		11,86
6.	ABS_SZ15	Wykonana z ABS-u, o komórkach w kształcie sześciokąta, o polu powierzchni 15 mm ² .		11,88
7.	ABS_SZ31	Wykonana z ABS-u, o komórkach w kształcie sześciokąta, o polu powierzchni 31 mm ² .		12,14
8.	ABS/KEV_P(r)15	Wykonana z ABS-u z dodatkiem włókien kevlaru, o komórkach w kształcie prostokąta, o polu powierzchni 15 mm ² , ułożonych względem siebie równolegle.		12,13
9.	PC_P(r)15	Wykonana z PC, o komórkach w kształcie prostokąta, o polu powierzchni 15 mm ² , ułożonych względem siebie równolegle.		12,14

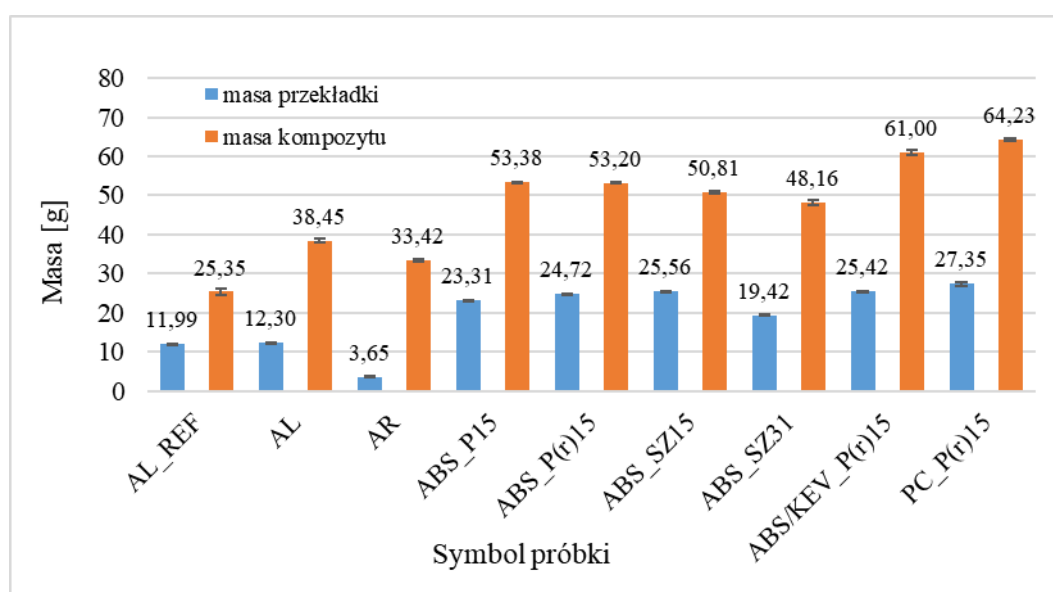
2.5.7.1. Pomiar masy przekładek oraz kompozytów przekładkowych

Struktury rdzeniowe (rys. 94 a) oraz zawierające je kompozyty (rys. 94 b) poddano ważeniu w celu wyznaczenia ich mas, które zostały zestawione na rysunku 95. Ze wszystkich przekładek, najniższą masę posiadały struktury aramidowe, a następnie aluminiowe. Najwyższą wagą odznaczyły się struktury termoplastyczne, w szczególności te wykonane z PC. Porównując wyłącznie przekładki ABS zauważono, że kształt, rozmiar i wielkość komórek składających się na przekładkę miał wpływ na finalną masę kompozytu.



Rys. 94. Przykłady otrzymanych: a) struktur typu „plaster miodu”, b) kompozytów przekładkowych [165].

Najniższą masą (rys.95) spośród badanych kompozytów posiadał kompozyt referencyjny AL_REF. Powodem takiego wyniku było zastosowanie tkanin aramidowych o mniejszej gramaturze, w mniejszej ilości (tylko 2 warstwy), a także użycie innego typu żywicy oraz mniejszej jej ilości do przesycenia wzmocnienia.

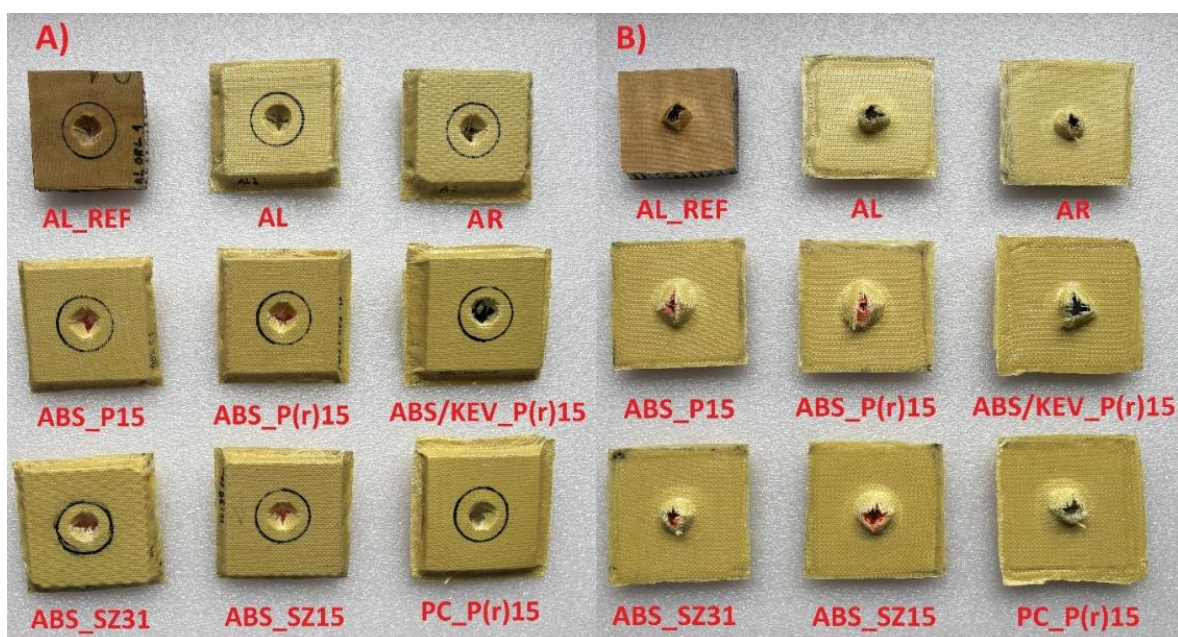


Rys. 95. Porównanie mas przekładek oraz kompozytów przekładkowych.

Spośród kompozytów wykonanych przez autora, najniższą wagę posiadał kompozyt zawierający przekładkę aramidową. Niewiele wyższą wagą (o 5 g) charakteryzował się kompozyt wzmocniony aluminiową strukturą. Waga kompozytów zawierających przekładkę ABS oscylowała w przedziale 48,16-53,40 g. Najwyższą masę posiadały kompozyty ABS/KEV_P(r)15 oraz PC_P(r)15. Tak widoczne dysproporcje w wartościach mas kompozytów mogły być spowodowane zużyciem większej ilości żywicy do przesycenia wzmocnienia, niedostatecznym odsączeniu jej nadmiaru (niewystarczająca ilość maty odsączającej) lub utrudnionym jej odsączeniu, znajdujących się pod przekładką, tkanin składających się na warstwę okładzinową kompozytu.

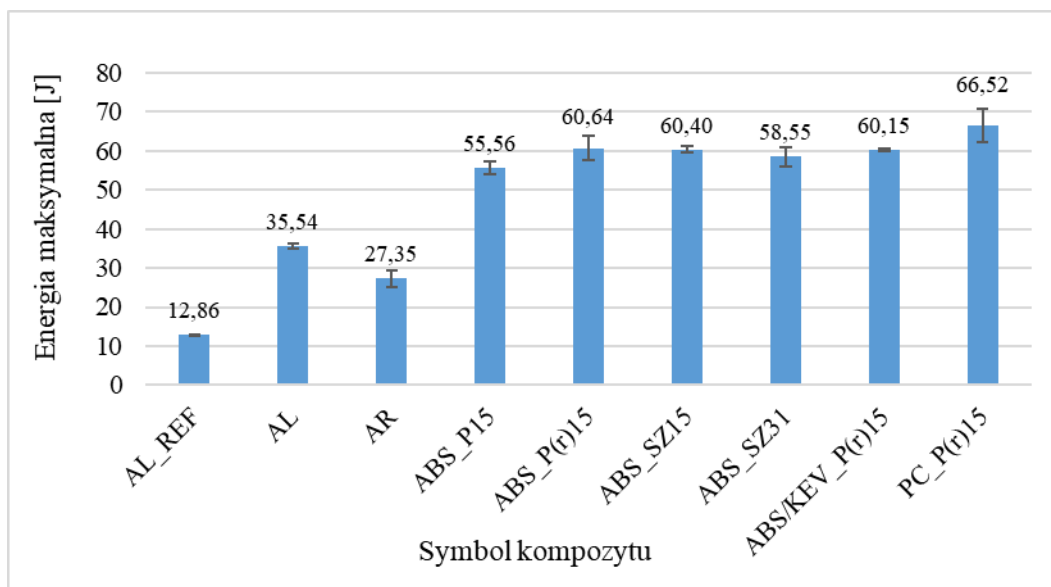
2.5.7.2. Analiza przebiccia udarowego kompozytów przekładkowych

Otrzymane kompozyty przekładkowe poddano badaniu przebiccia udarowego. Na próbki zrzucano grot z ciężarem o łącznej masie 15 kg z wysokości 1 m. Do testu użyto normowanego grotu półkolistego o średnicy 20 mm. Dla wszystkich badanych próbek uzyskano perforacje (rys. 96 a i b) zarówno okładzin jak i struktur rdzeniowych.



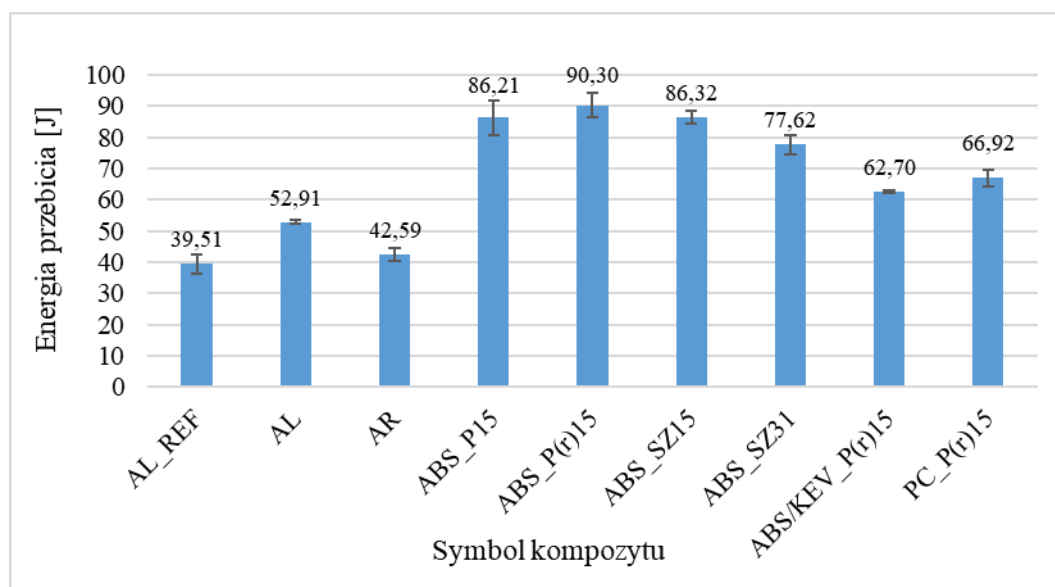
Rys. 96. Wygląd próbek po teście przebiccia udarowego. A)- wygląd próbek od strony uderzenia grotu „góra”, B)- wygląd „dolnej” strony próbek [165].

Analizując wartości poszczególnych rodzajów energii dla badanych kompozytów, widoczna była dysproporcja między kompozytami wzmocnionymi strukturami aluminiowo/aramidowymi, a próbkami zawierającymi przekładki otrzymane metodą druku 3D.



Rys. 97. Wartości energii maksymalnej dla badanych kompozytów przekładkowych.

Najwyższą wartości energii maksymalnej (rys. 97) osiągnęły próbki zawierające poliwęglanową przekładkę. Dla kompozytów wzmocnionych strukturą wykonaną z ABS-u wartości energii oscylowały w przedziale 55,56-60,64 J, z czego najlepsze wyniki osiągnęły struktury wykonane z niemodyfikowanego ABS-u, o komórkach o małym polu powierzchni, w kształcie sześciokąta lub prostokąta w konfiguracji równorzędnej.

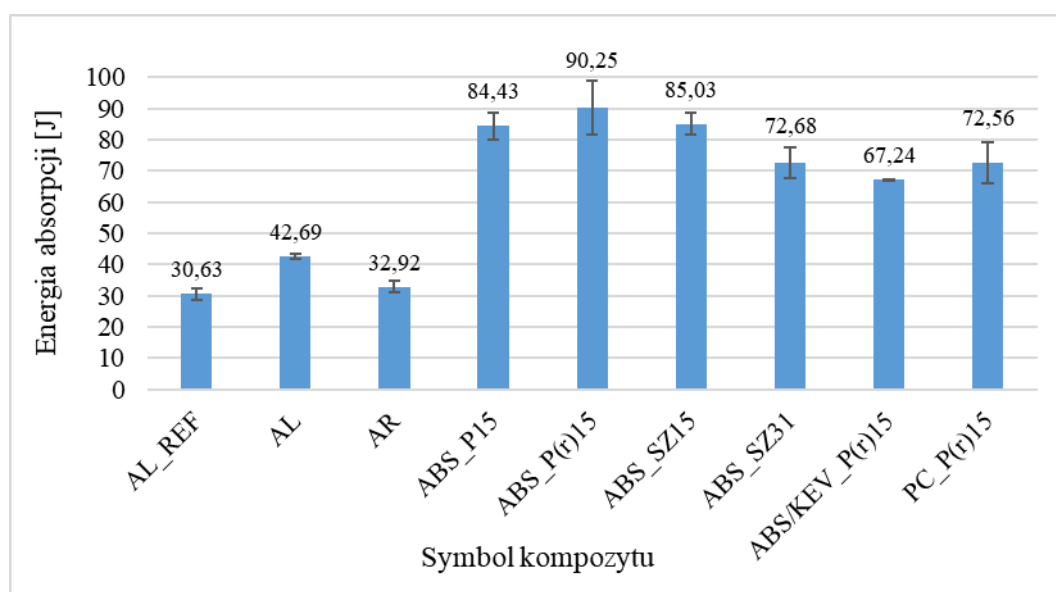


Rys. 98. Wartości energii przebicia dla badanych kompozytów przekładkowych.

Najgorszy wynik osiągnęła próbka referencyjna AL_REF. Autorska wersja kompozytu zawierającego aluminiową strukturę osiągnęła wyższe wartości zarówno od kompozytów AL_REF oraz AR.

Najwyższe wartości energii przebicia (rys. 98) osiągnęły kompozyty wzmocnione strukturą wykonaną z niemodyfikowanego ABS-u, gdzie najlepszy wynik uzyskała próbka ABS_P(r)15. Nieco niższe wartości energii przebicia (kolejno 66,92 J i 62,70 J), osiągnęły kompozyty PC_P(r)15 i ABS/KEV_(r)15. Najsłabszy wynik osiągnęła próbka referencyjna AL_REF.

Ponownie największą absorpcją energii (rys. 99) uderzenia charakteryzowały się kompozyty wzmocnione przekładką wykonaną z niemodyfikowanego ABS-u, o małym polu powierzchni komórek. W szczególności te o prostokątnym kształcie, ułożone względem siebie równolegle. Kompozyt referencyjny AL_REF odznaczył się najniższą absorpcją energii, której wartość była aż 3-krotnie niższa od najwyższego wyniku. Nieco lepszymi właściwościami udarnościowymi charakteryzowały się kompozyty AR (32,92 J) oraz AL (42,69 J). Jednakże ich wartości pochłoniętej energii znacznie odbiegały od tych osiągniętych przez kompozyty wzmocnione strukturami wykonanymi techniką przyrostową. Dla tej grupy badanych kompozytów najniższy wynik E_a (67,24 J) został osiągnięty przez próbkę ABS/KEV_P(r)15.



Rys. 99. Wartości energii absorpcji dla badanych kompozytów przekładkowych.

Podsumowując, zdecydowanie lepszymi parametrami udarnościowymi odznaczyły się kompozyty zawierające termoplastyczne przekładki otrzymane za pomocą druku 3D. Wadą tych kompozytów może być wyższa waga w porównaniu do materiału referencyjnego. Zestawiając ze sobą ABS_P(r)15 i AL_REF otrzymuje się 3-krotny wzrost zaabsorbowanej energii, przy 2-krotnym wzroście masy. Można stwierdzić, że jest to korzystny stosunek „zysku do strat”. Porównując wykonane przez autora kompozyty AR i AL lepszymi parametrami odznaczyły się próbki zawierające aluminiową przekładkę, jednakże ich masa była nieco

wyższa do tych wzmocnionych aramidową przekładką. Porównując wyłącznie kompozyty wzmocnione termoplastycznymi przekładkami zauważono, że kształt, rozmiar oraz ułożenie komórek, tworzących strukturę rdzeniową, miały wpływ na właściwości udarowościowe. Lepsze parametry osiągnęły próbki zawierające struktury o małym polu powierzchni komórki, szczególnie te o prostokątnym kształcie, ułożone względem siebie równolegle.

Opisany w niniejszym rozdziale: proces otrzymywania omawianych kompozytów, przeprowadzone badania oraz uzyskane wyniki zostały przedstawione i opublikowane w artykule naukowym autorstwa K. Czecha i in. pod tytułem: „Sandwich composites containing thermoplastic core structures manufactured by 3D printing for defense industry applications” [165].

2.5.8. Porównanie właściwości balistycznych hybrydowych modyfikowanych polimerowych kompozytów strukturalnych z komercyjnymi odpowiednikami.

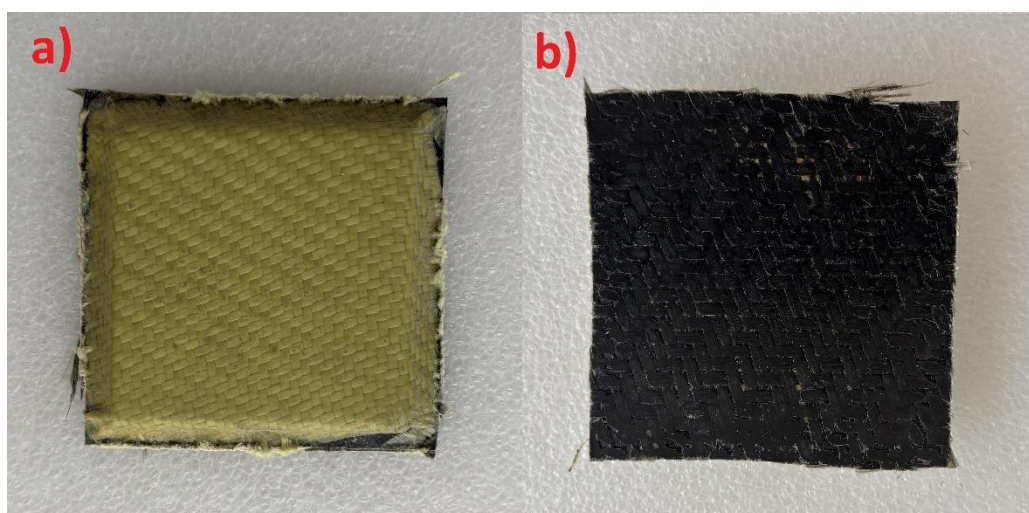
Na podstawie przeprowadzonych szeregu badań (mechanicznych, reologicznych i strukturalnych) poszczególnych elementów składowych kompozytów (osnowa, wzmocnienie) oraz ich modyfikatorów (napelniacze, ciecze i żele zagęszczane ścinaniem) udało się opracować finalny skład oraz sposób przygotowywania kompozytu o najlepszych właściwościach balistycznych, odtąd nazwany: hybrydowym modyfikowanym polimerowym kompozytem strukturalnym (HMPKS). „Finalny kompozyt” wykonano w trzech wersjach rozmiarowych. Pierwsza wersja kompozytu, licząca 5 szt. próbek, zawierała strukturę rdzeniową o wymiarach 80 × 80 mm. Kompozyty te zostały przeznaczone do badań porównawczych na przebicie udarowe z wykorzystaniem grotu o średnicy 20 mm, gdzie próbę odniesienia stanowiły wyniki kompozytu komercyjnego AL_REF (patrz rozdz. 2.5.7.2.). Drugą i trzecią wersję stanowiły pojedyncze kompozyty o wymiarach struktury rdzeniowej: 150 × 150 mm oraz 370 × 300 mm. Kompozyt o mniejszym rozmiarze został przeznaczony do badań na przebicie udarowe z wykorzystaniem grotów o kalibrze 9 i 5,56 mm. Kompozyt o większym rozmiarze został przeznaczony do badań poligonowych, tj. poddany ostrzałowi z broni krótkiej o kalibrze 9 mm i broni długiej o kalibrze 5,56 mm. Jako próby odniesienia zostały wykorzystane komercyjne kompozyty (AL_REF) otrzymane od HSW kolejno o wymiarach 175 × 175 mm oraz 300 × 215 mm. Wszystkie wersje finalnego kompozytu zostały wykonane w ten sam sposób i zawierały te same elementy składowe, które zostały przedstawione w tabeli 9.

Tab. 9. Skład hybrydowego modyfikowanego polimerowego kompozytu strukturalnego (HMPKS).

Część składowa	Opis	Wykonanie
Metoda wytwarzania kompozytu	Worek próżniowy	Rozdział 1.6.1.
Osnowa	Epidian 624 modyfikowany napelniającymi (2% wag.): bentonitem i perlitem w stosunku wagowym: 1 do 3.	Rozdział 2.3.1.
Tkaniny (rodzaj, splot, gramatura)	Tkanina aramidowa o splocie skośnym i gramaturze 300 g/m ² oraz tkanina bazaltowa o splocie skośnym i gramaturze 600 g/m ² .	Nie dotyczy
Ilość warstw wzmocnienia na okładzinę	Dla górnej i dolnej okładziny użyto po cztery warstwy wzmocnienia tkaninowego.	
Sekwencja układania wzmocnienia (od strony uderzenia)	Dla każdej z okładzin zastosowano konfigurację naprzemienną typu A1-B1-A2-B2. gdzie: A- tkanina aramidowa, B- tkanina bazaltowa.	Rozdział 1.5.3.
Orientowanie wzmocnienia	Dla każdej z okładzin zastosowano konfigurację orientowania typu: [0/22,5/45/67,5/90]	
Modyfikacja STF	Dla każdej z okładzin zastosowano impregnację jednej warstwy tkaniny aramidowej (A1) oraz bazaltowej (B2) cieczą zagęszczaną ścinaniem: STF_mox80_39%_c20a_0,25%_perl_0,75%	Rozdział: 2.3.2.
Modyfikacja STG	Dla każdej z okładzin zastosowano impregnację jednej warstwy tkaniny aramidowej (A2) oraz bazaltowej (B1) żelem zagęszczanym ścinaniem: STG_30%+mox80_7%	Rozdział: 2.3.3.
Struktura rdzeniowa	Jako przekładki użyto struktury rdzeniowej typu „plaster miodu”, o komórkach w kształcie prostokąta, o polu powierzchni 15 mm ² , ułożonych względem siebie równolegle, wykonanej z ABS-u (ABS_P(r)15) techniką druku 3D.	Rozdział: 2.3.5.

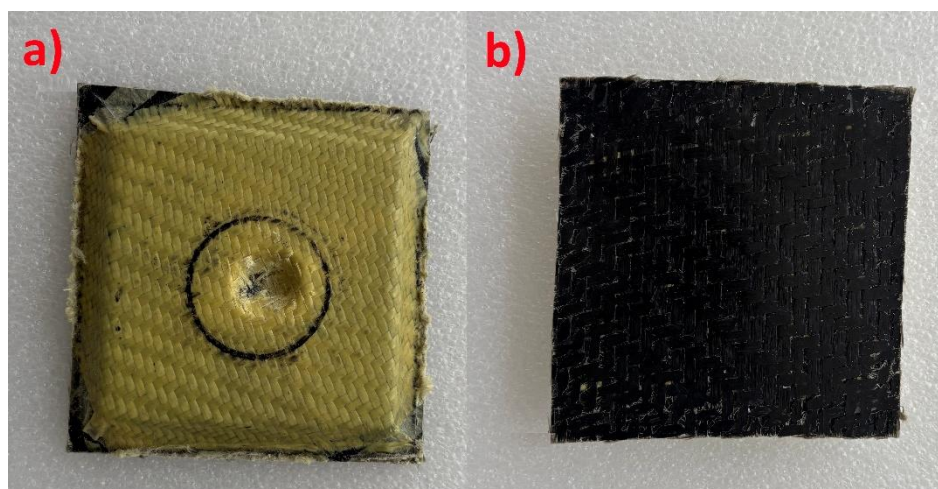
2.5.8.1. Analiza przebicia udarowego hybrydowego modyfikowanego polimerowego kompozytu strukturalnego

Otrzymane kompozyty w najmniejszej wersji rozmiarowej (rys. 100 a i b) poddano badaniu przebicia udarowego metodą „spadającego grotu”. Na próbki zrzucano grot z ciężarem o łącznej masie 15 kg z wysokości 1 m. Do testu użyto normowanego grotu półkolistego o średnicy 20 mm. Dla wszystkich badanych próbek HMPKS nie uzyskano perforacji (rys. 101 a i b).



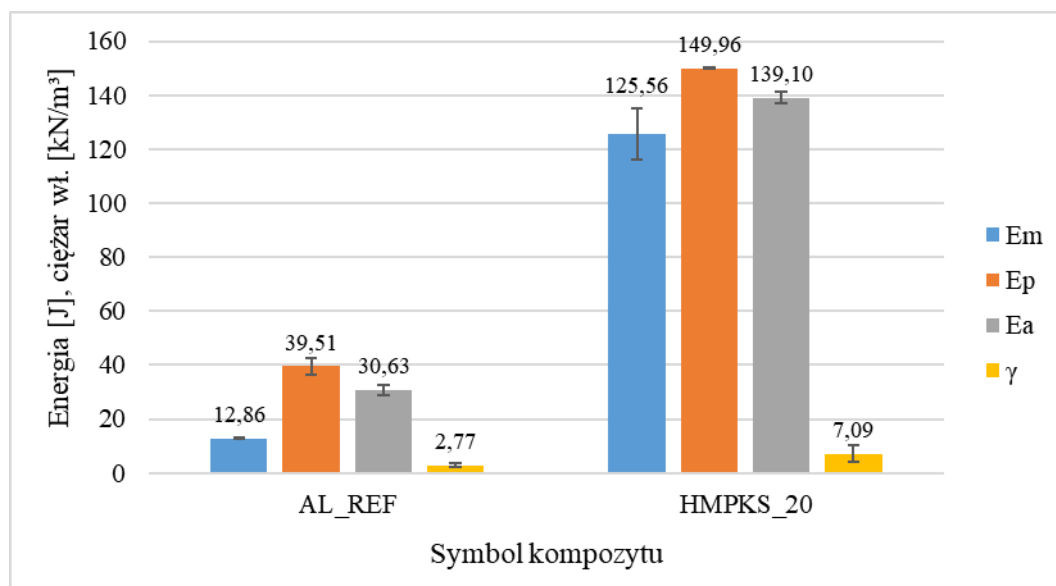
Rys. 100. Hybrydowy modyfikowany polimerowy kompozyt strukturalny zawierający przekładkę o wymiarach 80 × 80 mm. Wygląd próbki przed testem na przebicie udarowe: a)- przód, b) tył kompozytu.

Uderzenie grotu powodowało jedynie przebicie górnej okładziny tych kompozytów. Sam grot zatrzymywał się w górnej części struktury rdzeniowej. Ponadto nie zaobserwowano żadnych delaminacji między oraz wewnątrzwarstwowych.



Rys. 101. Hybrydowy modyfikowany polimerowy kompozyt strukturalny zawierający przekładkę o wymiarach 80 × 80 mm. Wygląd próbki po teście na przebicie udarowe: a)- przód, b) tył kompozytu.

Otrzymane, z testu przebicia udarowego próbek HMPKS (HMPKS_20), wartości poszczególnych energii porównano z wynikami kompozytu komercyjnego AL_REF i przedstawiono na rysunku 102. Ponadto dokonano zwymiarowania oraz zważenia próbek HMPKS i AL_REF i na podstawie otrzymanych danych obliczono ich ciężar właściwy (γ).



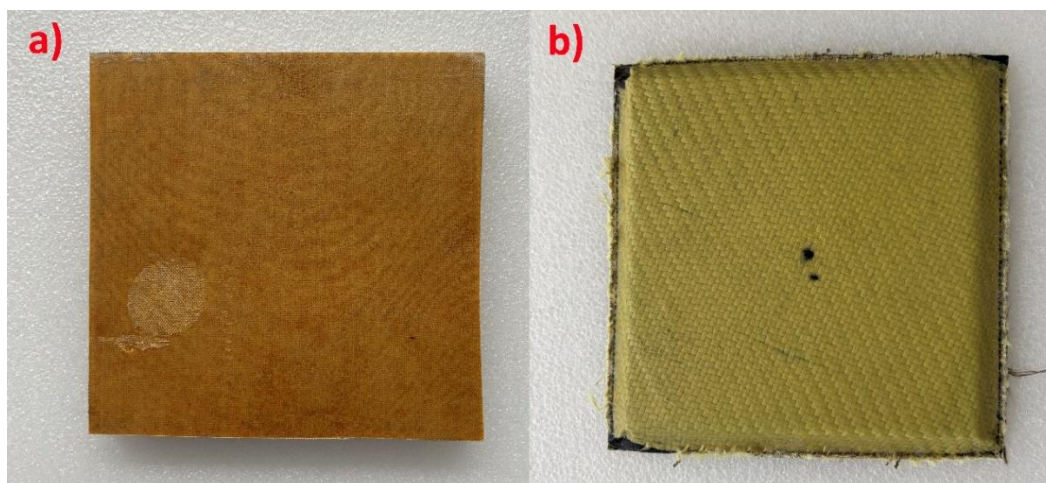
Rys. 102. Porównanie poszczególnych energii oraz ciężaru właściwego próbek AL_REF oraz HMPKS.

Widoczna była spora dysproporcja wartości energii między próbkami kompozytu komercyjnego a hybrydowego. Wartości energii maksymalnej oraz przebicia finalnego kompozytu były kolejno o 112,70 J i 110,45 J wyższe w porównaniu do kompozytu komercyjnego. Ponadto ilość energii zaabsorbowanej przez HMPKS_20 była 4,54 razy wyższa niż w przypadku próbki AL_REF. Pewne obawy może wzbudzać wartość ciężaru właściwego opracowanego kompozytu, który był 2,56 razy wyższy od próby referencyjnej. Jednakże porównując ze sobą stosunki wartości E_a (4,54:1) i γ (2,56:1) obydwu kompozytów, widoczny był fakt, iż większy ciężar właściwy kompozytu HMPKS rekompensowany był przez o wiele wyższą energochłonność w porównaniu do kompozytu komercyjnego.

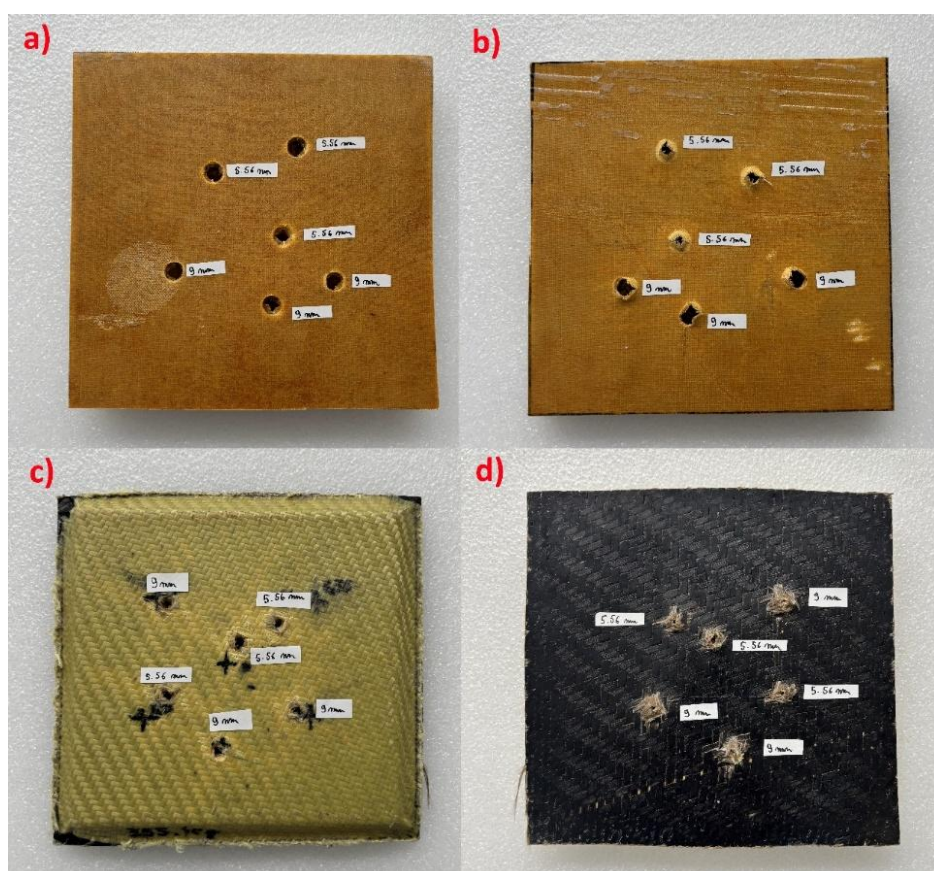
2.5.8.2. Testy balistyczne hybrydowego modyfikowanego polimerowego kompozytu strukturalnego- badanie przebicia udarowego

Kolejnym etapem weryfikacji skuteczności opracowanego kompozytu były testy zmęczeniowo-balistyczne prowadzone w warunkach laboratoryjnych. Przeprowadzono je przy użyciu wieży zrzutowej. Do badania przeznaczono po jednej próbce AL_REF i HMPKS, każda o wymiarze $17,5 \times 17,5$ cm (rys. 103). Na każdej z próbek przeprowadzono 6 zrzutów grotu wraz z ciężarem o łącznej masie 15 kg z wysokości 1 m, z czego po 3 zrzuty wykonano

z wykorzystaniem grotu o średnicy 9 mm i 5,56 mm. Zarówno kompozyt komercyjny jak i autorski uzyskał perforacje po każdym trafieniu grotem 9 jak i 5,56 mm, co zostało przedstawione na rysunku 104. Perforacje zarówno od strony „wlotowej” jak i „wylotowej” były wyraźniejsze w przypadku kompozytu komercyjnego. Po stronie „wylotowej” widoczne były oderwane kawałki okładziny aramidowej.



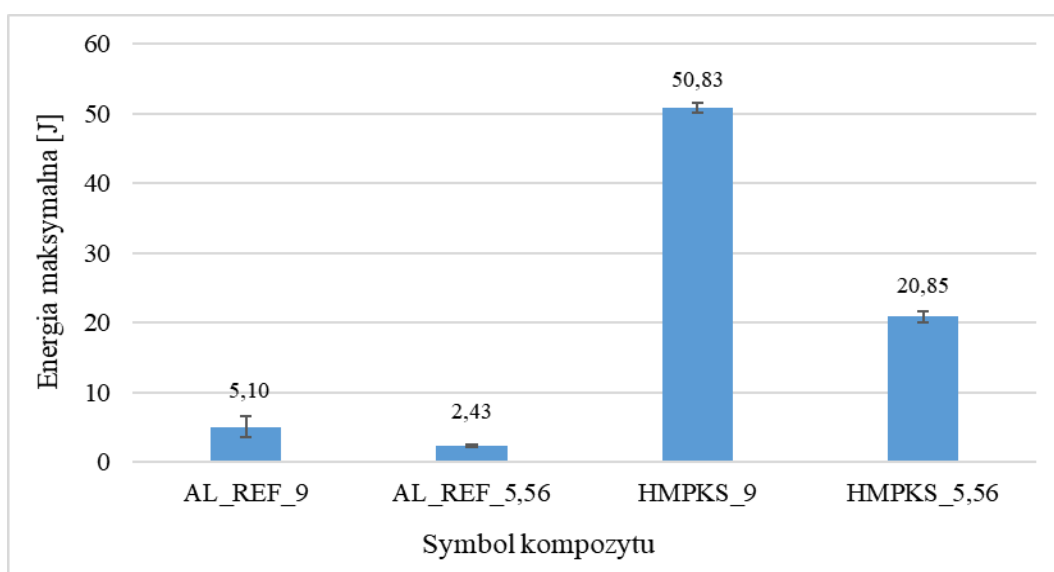
Rys. 103. Wygląd kompozytów: a)- komercyjnego AL_REF i b) autorskiego HMPKS przeznaczonych na testy balistyczne- przebicie udarowe.



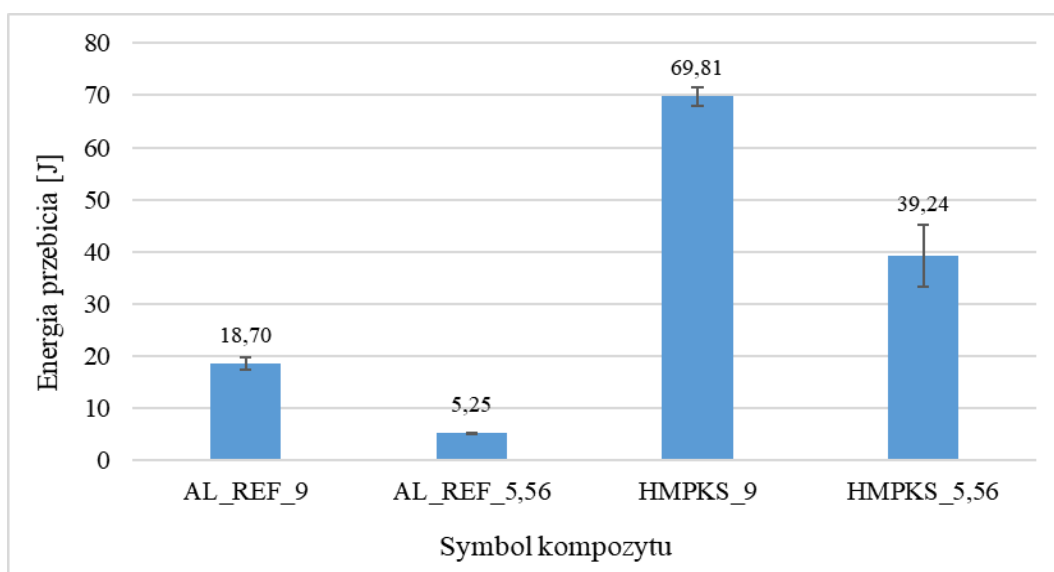
Rys. 104. Wygląd kompozytów: komercyjnego AL_REF (a i b) oraz autorskiego HMPKS (c i d) po teście balistycznym - przebicie udarowym. Widok: a) i c)- od strony uderzenia grotu, b) i d)- strona „wylotowa” grotu.

Ponadto wokół otworów były dostrzegalne jaśniejsze okręgi świadczące o delaminacji warstwy wzmocnienia lub całej okładziny od struktury rdzeniowej. Podobne okręgi ale o mniejszej średnicy można było zauważyć dla próbki HMPKS od strony „wlotowej”, co wskazywało na delaminację wyłącznie zewnętrznej-aramidowej warstwy wzmocnienia.

Na rysunkach 105-107 przedstawiono wartości poszczególnych energii uzyskanych dla próbek AL_REF i HMPKS, po uderzeniu grotem o średnicy 9 mm (AL_REF_9 i HMPKS_9) oraz 5,56 mm (AL_REF_5,56 i HMPKS_5,56). Kompozyt autorski uzyskał 10-krotnie wyższą wartość energii maksymalnej dla grotu 9 mm i ponad 8-krotną poprawę tego parametru dla grotu 5,56 mm w porównaniu do próbki reprezentatywnej.

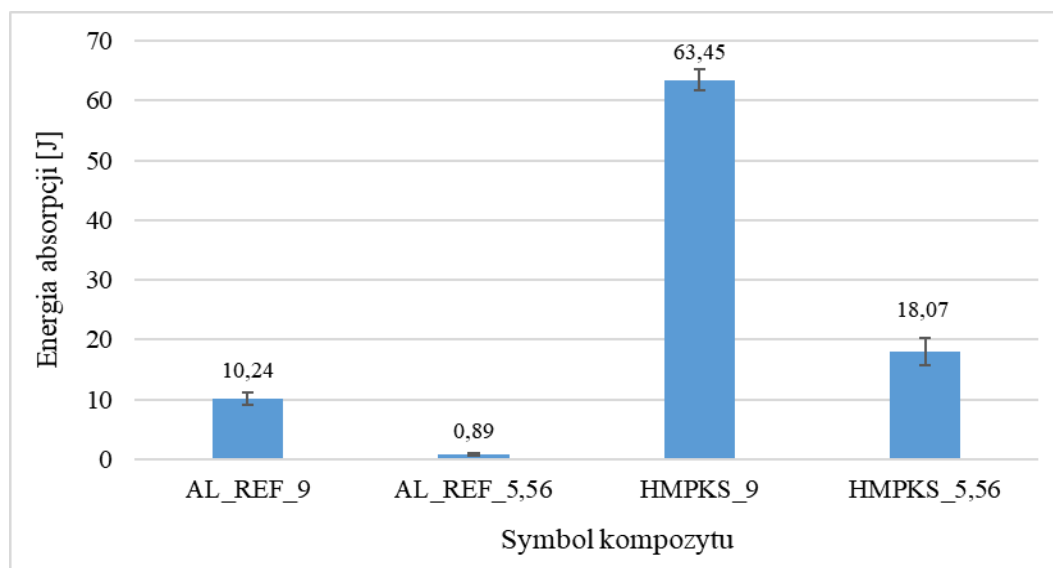


Rys. 105. Porównanie energii maksymalnej dla kompozytu komercyjnego i autorskiego po uderzeniu grotem o średnicy 9 i 5,56 mm.



Rys. 106. Porównanie energii przebicia dla kompozytu komercyjnego i autorskiego po uderzeniu grotem o średnicy 9 i 5,56 mm.

W przypadku energii przebicia (rys. 106) kompozyt komercyjny uzyskał prawie 4-krotnie gorszy wynik dla grotu 9 mm i prawie 7,5-krotną niższą wartość tego parametru dla grotu 5,56 mm w stosunku do próbki HMPKS.



Rys. 107. Porównanie energii absorpcji dla kompozytu komercyjnego i autorskiego po uderzeniu grotem o średnicy 9 i 5,56 mm.

Podobną zależność zaobserwowano dla energii absorpcji (rys. 107). Kompozyt autorski HMPKS zaabsorbował 6,20 razy więcej energii po uderzeniu grotem 9 mm oraz pochłoniął aż 20,30 razy więcej energii po uderzeniu grotem 5,56 mm, w porównaniu do kompozytu komercyjnego. Podobnie jak dla rozmiarowo mniejszych próbek uderzonych grotem o średnicy 20 mm, wyznaczono ciężar właściwy zbadanych kompozytów. Dla HMPKS wyniósł on 8,01 kN/m³, a dla AL_REF 2,65 kN/m³, co dawało 3,02-krotny wzrost ciężaru właściwego względem komercyjnego kompozytu. Porównując stosunki energii absorpcji i ciężaru właściwego dla obydwu kompozytów można stwierdzić sukces wykonanych badań, w wyniku których otrzymano kompozyt o bardzo zadowalających właściwościach balistycznych, kosztem stosunkowo niewielkiego wzrostu ciężaru, w porównaniu do kompozytów obecnie stosowanych w przemyśle zbrojeniowym.

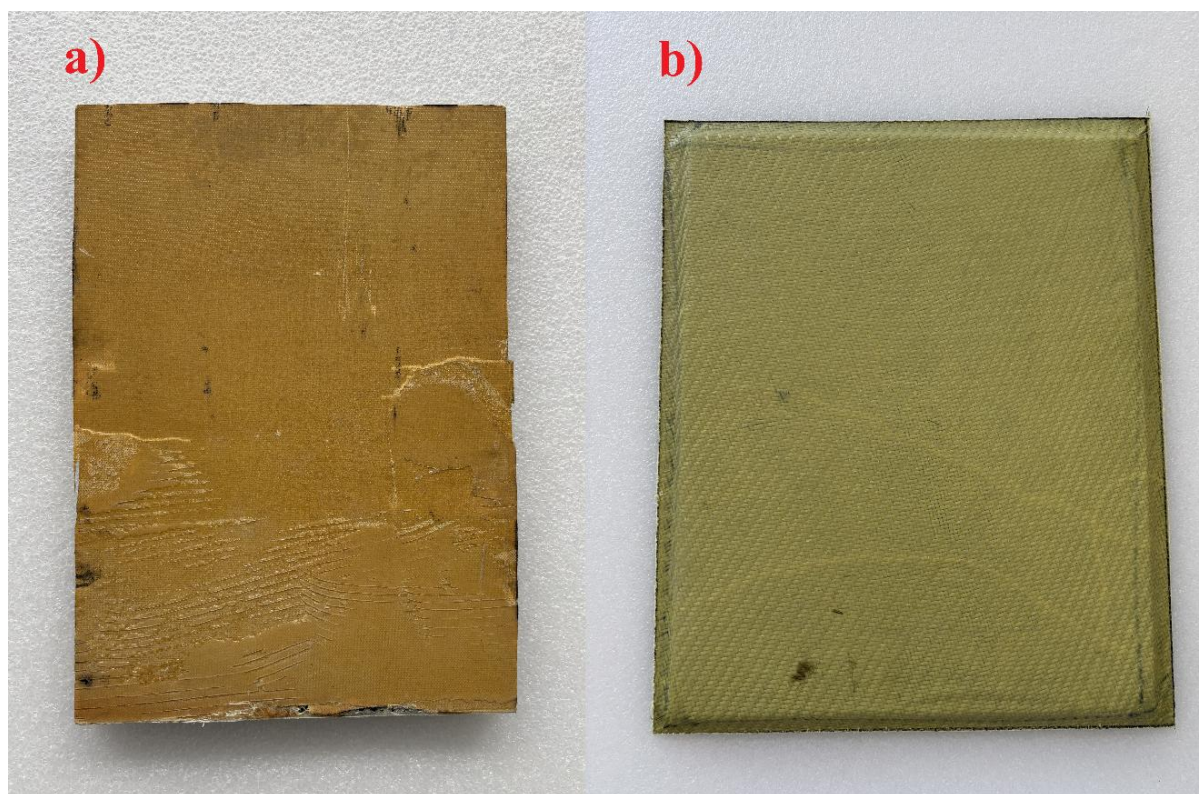
2.5.8.3. Testy balistyczne hybrydowego modyfikowanego polimerowego kompozytu strukturalnego- badanie poligonowe

Ostatni etap oceny skuteczności opracowanego kompozytu obejmował testy poligonowe, w ramach których kompozyty poddano ostrzałowi z broni krótkiej i długiej, odpowiednio pociskami 9 × 19 mm Parabellum oraz 5,56 × 45 mm NATO (rys. 108).



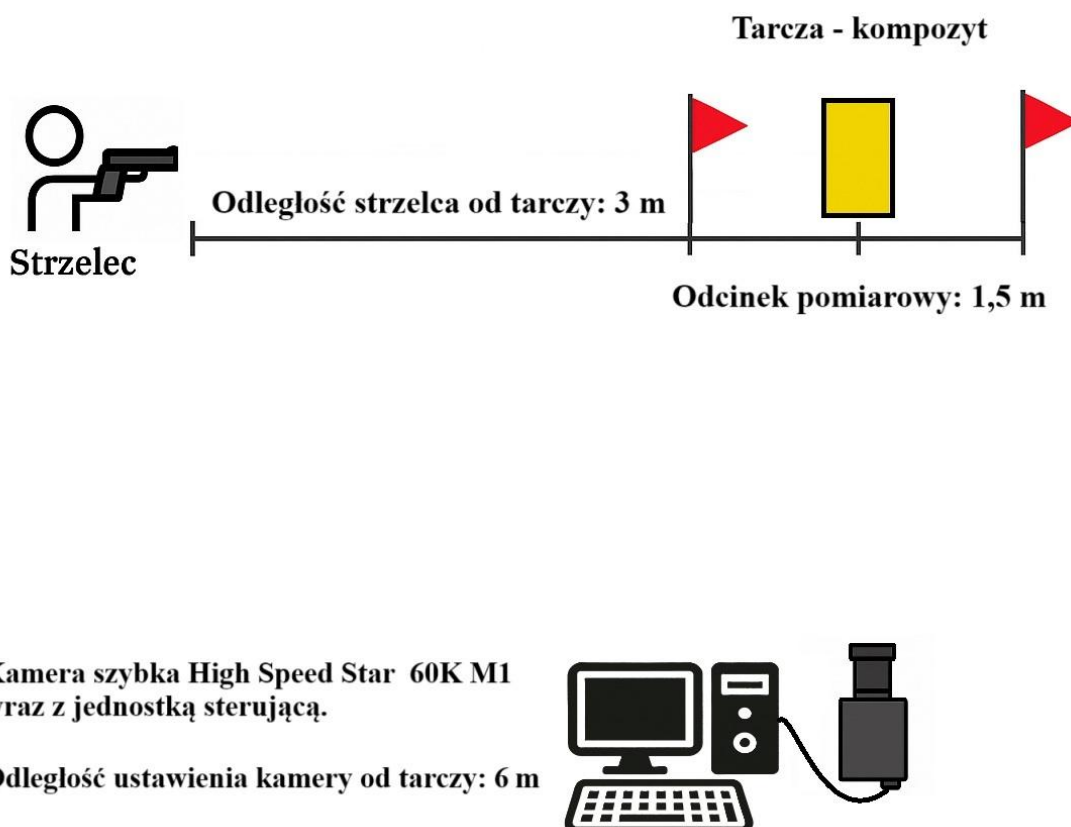
Rys. 108. Wygląd wykorzystanych do badań poligonowych pocisków: a) 9×19 mm Parabellum oraz b) $5,56 \times 45$ mm NATO.

Do testów wykorzystano pistolet samopowtarzalny Beretta 92FS oraz karabinek szturmowy Steyr AUG-77. Badaniom poddano po jednej próbce kompozytów AL_REF i HMPKS o wymiarach odpowiednio $30 \times 21,5$ cm oraz 37×30 cm (rys. 109).



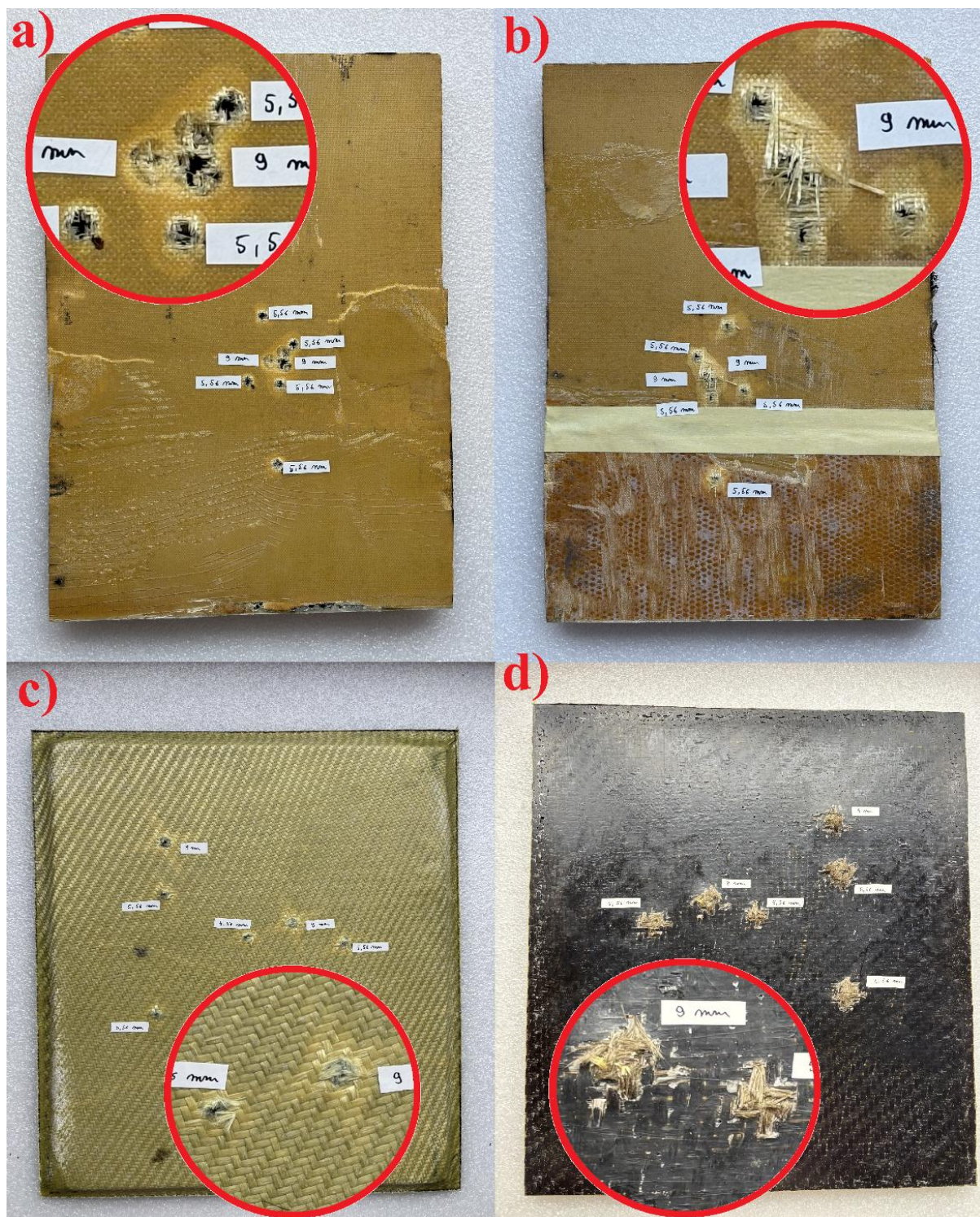
Rys. 109. Wygląd kompozytów: a) AL_REF i b) HMPKS przeznaczonych na testy poligonowe.

Na potrzeby eksperymentu zbudowano specjalne stanowisko badawcze (rys. 110). Strzały oddawano z dystansu 3 m. Tor lotu pocisku, zarówno przed, jak i po uderzeniu w kompozyt, był rejestrowany na długości całkowitej 1,5 m przy użyciu szybkiej kamery FASTCAM SA3 60K M1, pracującej z prędkością 5000 klatek/s oraz czasem ekspozycji 1/40000 s. Kamera wraz z jednostką sterującą znajdowała się 6 m od celu, na wysokości próbki. Takie rozmieszczenie aparatury wynikało z ograniczeń sprzętowych oraz względów bezpieczeństwa.



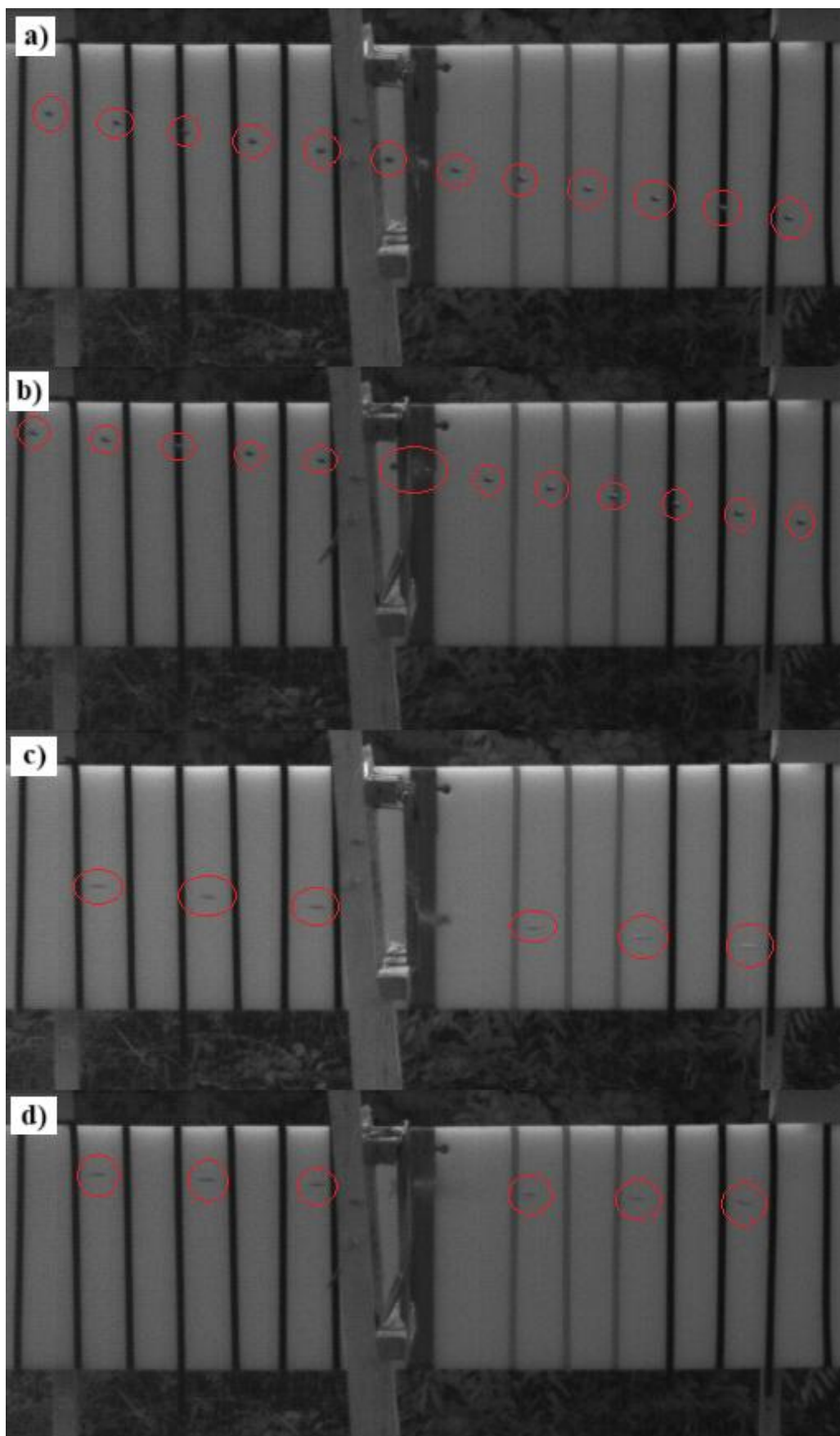
Rys. 110. Schemat stanowiska do badań poligonowych pancerzy kompozytowych.

Na rysunku 111 przedstawiono wygląd kompozytów po ostrzale. Zarówno kompozyt referencyjny, jak i autorski HMPKS, uległy pełnej perforacji po każdym trafieniu, zarówno pociskiem 9 mm, jak i 5,56 mm. Kompozyt komercyjny wykazywał wyraźniejsze uszkodzenia po stronie wlotowej i wylotowej, gdzie widoczna była delaminacja aramidowej okładziny. W przypadku próbki HMPKS, wyłącznie po stronie wlotowej widoczna była także charakterystyczna delaminacja zewnętrznej warstwy wzmocnienia w formie rozety. Co istotne, charakterystyka uszkodzeń powstałych w wyniku ostrzału była zbliżona do tej obserwowanej po testach z użyciem „spadającego grotu”, co może świadczyć o podobnym mechanizmie niszczenia.



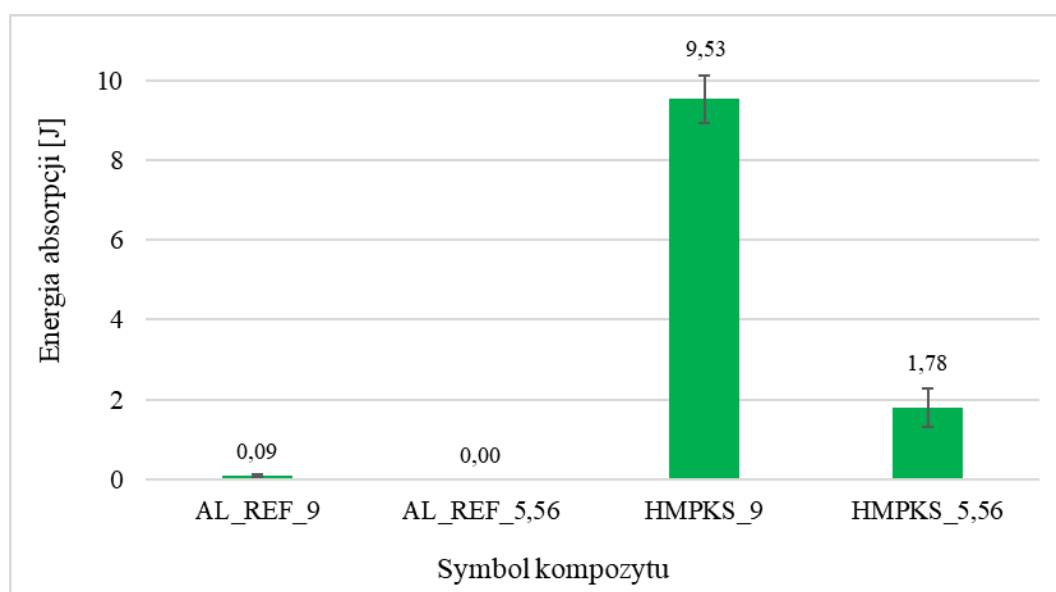
Rys. 111. Wygląd kompozytów: komercyjnego AL_REF (a i b) oraz autorskiego HMPKPS (c i d) po teście poligonowym. Widok: a) i c)- od strony uderzenia pocisku, b) i d)- strona „wylotowa” pocisku.

Dla lepszego zobrazowania zjawiska przebijania, na rysunku 112 przedstawiono zdjęcia pokłatkowe prezentujące przelot pocisków 9 mm i 5,56 mm przez kompozyty AL_REF i HMPKPS.



Rys. 112. Zdjęcia poklatkowe przedstawiające tor lotu pocisku 9 mm (a i b) oraz 5,56 mm (c i d) przed i po uderzeniu kompozytu AL_REF (a i c) oraz HMPKS (b i d).

Na podstawie analizy tych ujęć określono prędkości pocisków przed i po uderzeniu w próbkę, co pozwoliło na obliczenie energii kinetycznej zaabsorbowanej przez dany kompozyt. Uzyskane wartości przedstawiono na rysunku 113. W przypadku ostrzału pociskiem 9 mm kompozyt HMPKS zaabsorbował 9,53 J, co stanowiło ponad 100-krotność energii pochłoniętej przez kompozyt referencyjny (0,09 J). Dla pocisku 5,56 mm wartości te wyniosły odpowiednio 1,78 J dla HMPKS oraz 0 J dla AL_REF.



Rys. 113. Porównanie energii absorpcji dla kompozytu komercyjnego i autorskiego po uderzeniu pociskiem 9 i 5,56 mm.

Porównując energie absorpcji wyznaczone w teście „spadającego grotu” (rys. 107) z wynikami testu poligonowego (rys. 113), widoczne są znaczące różnice wartościowe, co jest naturalne z uwagi na odmienną energię uderzenia grotów i pocisków. Jednakże można zaobserwować pewną zbieżność w relacjach między próbkami. Kompozyty, które wykazywały wyższą zdolność absorpcji w jednym teście, uzyskały relatywnie wyższe wartości także w drugim. Sugeruje to, że test spadającego grotu może stanowić użyteczną, laboratoryjną metodę oceny potencjału absorpcyjnego materiałów kompozytowych.

2.6. Podsumowanie oraz wnioski

W ramach niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono szereg eksperymentów laboratoryjnych ukierunkowanych na modyfikację zarówno osnowy, jak i wzmocnienia wchodzących w skład końcowego kompozytu o unikalnych właściwościach udarowościowych. W wyniku tych prac uzyskano liczne próbki materiałowe w różnych postaciach (żele, ciecze, kompozyty stałe), które poddano szczegółowej analizie mechanicznej, reologicznej oraz strukturalnej. Wyniki tych badań zostały szczegółowo omówione w poprzednich rozdziałach.

Zestawienie i porównanie rezultatów uzyskanych z poszczególnych etapów badań pozwala na sformułowanie pełnego obrazu skuteczności zaproponowanych rozwiązań materiałowych. Ostatecznie wykazano, że zastosowane modyfikacje prowadzą do wyraźnej poprawy właściwości mechanicznych kompozytów, w szczególności udarowości oraz zdolności do absorpcji energii uderzenia, mimo pewnego względnego wzrostu masy materiału. Wyniki te jednoznacznie potwierdzają zasadność podjętych działań badawczych oraz potencjał praktyczny opracowanych kompozytów w zastosowaniach wymagających wysokiej odporności na obciążenia dynamiczne. Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- Dodatek napełniaczy mineralnych odgrywa istotną rolę w poprawie właściwości mechanicznych i reologicznych osnowy żywicznej. W szczególności, dodatek 2% wag. hybrydowego układu perlitu i bentonitu w stosunku 3:1 pozwolił na istotną poprawę absorpcji energii uderzenia, wytrzymałości na zginanie oraz twardości, przy jednoczesnym jedynie nieznacznym wzroście lepkości i wydłużeniu czasu żelowania. Jest to korzystne z punktu widzenia technologii wytwarzania, ponieważ zbyt krótki czas żelowania może uniemożliwiać wykonanie większych elementów lub ograniczać wybór metod produkcji, a zbyt duża lepkość może utrudniać przesączanie i formowanie wzmocnienia.
- Rodzaj surowca użytego do wzmocnienia tkaninowego ma kluczowy wpływ na właściwości mechaniczne kompozytu. Zastosowanie hybrydowych układów tkanin, szczególnie zawierających tkaniny aramidowe i bazaltowe, umożliwiło znaczącą poprawę odporności udarowej względem kompozytu aramidowego, kosztem umiarkowanego wzrostu ciężaru właściwego. Zaletą układów hybrydowych jest również aspekt ekonomiczny – wykorzystanie tańszych tkanin pozwala na redukcję kosztów produkcji bez znacznego pogorszenia parametrów ochronnych.

- Kolejność ułożenia warstw tkanin w hybrydowym wzmocnieniu (sekwencjonowanie) ma istotne znaczenie dla efektywności absorpcji energii uderzenia. Układy o naprzemiennym ułożeniu warstw wykazywały lepsze parametry udarnościowe oraz większą uniwersalność balistyczną (równoważna ochrona niezależnie od kierunku uderzenia), niż układy grupowe. Co istotne, w układach naprzemiennych wyższą absorpcję energii odnotowano, gdy uderzenie następowało od strony zewnętrznej tkaniny aramidowej.
- Rodzaj splotu tkanin, ich orientacja oraz liczba warstw wyraźnie wpływają na właściwości mechaniczne kompozytów. Kompozyty z nieorientowanymi tkaninami o splocie płóciennym lub skośnym wykazywały wyższą wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości w układach 4-, 8- i 12-warstwowych. Z kolei orientowanie wzmocnienia wpływało na zwiększenie odkształcalności przy zginaniu. W testach udarności metodą Charpy'ego stwierdzono, że większa liczba warstw skutkowała obniżeniem odporności udarowej, jednak w teście przebicia udarowego metodą „spadającego grotu” obserwowano odwrotną zależność - wzrost liczby warstw poprawiał właściwości balistyczne. Najlepsze efekty uzyskano w kompozytach zawierających tkaniny o splocie skośnym, z dodatkową orientacją wzmocnienia.
- Impregnacja wzmocnienia cieczami i żelami zagęszczanymi ścinaniem (STF i STG) znacząco poprawiła zdolności absorpcji energii uderzenia przez kompozyty. Testy reologiczne i mechaniczne potwierdziły skuteczność mechanizmu zagęszczania w absorpcji energii uderzenia i zapobieganiu perforacji. Najlepsze rezultaty uzyskano dla STF zawierającego 39% wag. krzemionki Aerosil MOX80 z dodatkiem 1% mieszaniny perlitu i bentonitu Cloisite 20A (w stosunku masowym 3:1), oraz dla STG z dodatkiem 7% wag. tej samej krzemionki. Wykazano, że rodzaj i stężenie napełniaczy umożliwiają sterowanie momentem aktywacji mechanizmu zagęszczania, jego intensywnością i czasem trwania, co pozwala na „projektowanie” układów absorpcyjnych dostosowanych do określonych zagrożeń.
- Kompozyty z rdzeniami termoplastycznymi wytwarzanymi metodą druku 3D charakteryzowały się znacznie lepszymi właściwościami udarnościowymi niż analogiczne kompozyty z aramidowymi lub aluminiowymi strukturami rdzeniowymi. Pomimo większej masy, porównanie np. układu ABS_P(r)15 i AL_REF wykazało trzykrotny wzrost absorpcji energii przy jedynie dwukrotnym wzroście masy, co wskazuje na korzystny bilans właściwości. Kształt, rozmiar i ułożenie komórek wewnętrznych również wpływały na

efektywność – najlepsze wyniki osiągały struktury o niewielkiej powierzchni komórek, szczególnie prostokątnych i ułożonych równolegle.

- W toku pracy zaprojektowano i wykonano stanowisko do badań przebicia udarowego metodą „spadającego grotu”, pozwalające na symulowanie warunków rzeczywistych testów balistycznych. Dzięki wymiennym grotom odwzorowującym pociski kalibru 9 mm i 5,56 mm, możliwe było przeprowadzenie badań o wysokim stopniu realizmu. Wykazano, że zastosowanie grotów imitujących rzeczywiste pociski pozwala na uzyskanie bardziej reprezentatywnych i wiarygodnych wyników niż w przypadku użycia standardowych grotów 20 mm.

Na podstawie przeprowadzonych analiz i sformułowanych wniosków zaprojektowano i wykonano finalny hybrydowy, modyfikowany kompozyt strukturalny. Jego właściwości balistyczne porównano z komercyjnym odpowiednikiem (próbą referencyjną) za pomocą testów przebicia udarowego przy użyciu grotów 20 mm, 9 mm i 5,56 mm, jak również podczas rzeczywistych testów poligonowych z wykorzystaniem amunicji o tych samych kalibrach. Zarówno badania z użyciem wieży zrzutowej, jak i testy ogniowe potwierdziły lepszą skuteczność opracowanego kompozytu pod względem ochrony balistycznej, dzięki zastosowanej hybrydyzacji oraz modyfikacji osnowy i wzmocnienia.

Podsumowując, w ramach niniejszej pracy doktorskiej opracowano kompozyt o podwyższonych właściwościach balistycznych, w szczególności w zakresie absorpcji energii uderzenia, który może konkurować z dostępnymi na rynku rozwiązaniami komercyjnymi. Choć zaprezentowana wersja stanowi finalny rezultat niniejszej rozprawy, to jednocześnie może być traktowana jako punkt wyjścia do dalszych prac badawczo-rozwojowych. Na osiągnięte właściwości kompozytu składa się szereg czynników szczegółowo omówionych w pracy - każdy z nich pozostaje otwarty na dalszą optymalizację i rozwój. W dłuższej perspektywie umożliwi to opracowanie jeszcze bardziej zaawansowanego rozwiązania, które będzie mogło spełniać wymagania przyszłych systemów ochrony balistycznej.

3. BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Czech, R. Oliwa, D. Krajewski, K. Bulanda, M. Oleksy, G. Budzik, A. Mazurkow, Hybrid Polymer Composites Used in the Arms Industry: A Review, *Materials*. 14 (2021) 3047. <https://doi.org/10.3390/ma14113047>.
- [2] A.K. Sharma, R. Bhandari, A. Aherwar, R. Rimašauskienė, Matrix materials used in composites: A comprehensive study, *Materials Today: Proceedings*. 21 (2020) 1559–1562. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.086>.
- [3] S. Kangishwar, N. Radhika, A.A. Sheik, A. Chavali, S. Hariharan, A comprehensive review on polymer matrix composites: material selection, fabrication, and application, *Polym. Bull.* 80 (2023) 47–87. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04087-4>.
- [4] Y. Liang, X. Chen, C. Soutis, Review on Manufacture of Military Composite Helmet, *Appl Compos Mater.* 29 (2022) 305–323. <https://doi.org/10.1007/s10443-021-09944-5>.
- [5] M. Malaki, W. Xu, A. Kasar, P. Menezes, H. Dieringa, R. Varma, M. Gupta, Advanced Metal Matrix Nanocomposites, *Metals*. 9 (2019) 330. <https://doi.org/10.3390/met9030330>.
- [6] S.K. Thandalam, S. Ramanathan, S. Sundarrajan, Synthesis, microstructural and mechanical properties of ex situ zircon particles (ZrSiO₄) reinforced Metal Matrix Composites (MMCs): a review, *Journal of Materials Research and Technology*. 4 (2015) 333–347. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.03.003>.
- [7] M.A. Xavior, J.P.A. Kumar, Machinability of Hybrid Metal Matrix Composite - A Review, *Procedia Engineering*. 174 (2017) 1110–1118. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.01.264>.
- [8] S. Tjong, Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 29 (2000) 49–113. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00024-3).
- [9] L.M. Muresan, Nanocomposite Coatings for Anti-Corrosion Properties of Metallic Substrates, *Materials*. 16 (2023) 5092. <https://doi.org/10.3390/ma16145092>.
- [10] B. Cantor, F. Dunne, I. Stone, Institute of Physics (Great Britain), eds., *Metal and ceramic matrix composites: an Oxford-Kobe materials text*, IOP Pub, Bristol; Philadelphia, 2004.
- [11] J. Du, H. Zhang, Y. Geng, W. Ming, W. He, J. Ma, Y. Cao, X. Li, K. Liu, A review on machining of carbon fiber reinforced ceramic matrix composites, *Ceramics International*. 45 (2019) 18155–18166. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.112>.
- [12] Q. An, J. Chen, W. Ming, M. Chen, Machining of SiC ceramic matrix composites: A review, *Chinese Journal of Aeronautics*. 34 (2021) 540–567. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2020.08.001>.
- [13] R.-M. Wang, S.-R. Zheng, Y.-P. Zheng, Matrix materials, in: *Polymer Matrix Composites and Technology*, Elsevier, 2011: pp. 101–548. <https://doi.org/10.1533/9780857092229.1.101>.
- [14] R. Hsissou, R. Seghiri, Z. Benzekri, M. Hilali, M. Rafik, A. Elharfi, Polymer composite materials: A comprehensive review, *Composite Structures*. 262 (2021) 113640. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.

- [15] S. Chandra Dubey, V. Mishra, A. Sharma, A review on polymer composite with waste material as reinforcement, *Materials Today: Proceedings*. 47 (2021) 2846–2851. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.611>.
- [16] C. Liang, Z. Gu, Y. Zhang, Z. Ma, H. Qiu, J. Gu, Structural Design Strategies of Polymer Matrix Composites for Electromagnetic Interference Shielding: A Review, *Nano-Micro Lett.* 13 (2021) 181. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00707-2>.
- [17] T.G. Yashas Gowda, M.R. Sanjay, K. Subrahmanya Bhat, P. Madhu, P. Senthamarai Kannan, B. Yogesha, Polymer matrix-natural fiber composites: An overview, *Cogent Engineering*. 5 (2018) 1446667. <https://doi.org/10.1080/23311916.2018.1446667>.
- [18] Y. Kim, S. Lee, H. Yoon, Fire-Safe Polymer Composites: Flame-Retardant Effect of Nanofillers, *Polymers*. 13 (2021) 540. <https://doi.org/10.3390/polym13040540>.
- [19] M.Y. Khalid, Z.U. Arif, W. Ahmed, H. Arshad, Recent trends in recycling and reusing techniques of different plastic polymers and their composite materials, *Sustainable Materials and Technologies*. 31 (2022) e00382. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00382>.
- [20] S.G. Kulkarni, X.-L. Gao, S.E. Horner, J.Q. Zheng, N.V. David, Ballistic helmets – Their design, materials, and performance against traumatic brain injury, *Composite Structures*. 101 (2013) 313–331. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.02.014>.
- [21] A.K. Bandaru, S. Ahmad, Ballistic Impact Behaviour of Thermoplastic Kevlar Composites: Parametric Studies, *Procedia Engineering*. 173 (2017) 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.12.029>.
- [22] M.I. Khan, M. Umair, R. Hussain, M. Karahan, Y. Nawab, Investigation of impact properties of para-aramid composites made with a thermoplastic-thermoset blend, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 36 (2023) 866–866. <https://doi.org/10.1177/08927057211021464>.
- [23] N.M. Nurazzi, M.R.M. Asyraf, A. Khalina, N. Abdullah, H.A. Aisyah, S.A. Rafiqah, F.A. Sabaruddin, S.H. Kamarudin, M.N.F. Norrrahim, R.A. Ilyas, S.M. Sapuan, A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite for Bullet Proof and Ballistic Applications, *Polymers*. 13 (2021) 646. <https://doi.org/10.3390/polym13040646>.
- [24] S. Siengchin, A review on lightweight materials for defence applications: Present and future developments, *Defence Technology*. 24 (2023) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2023.02.025>.
- [25] D. Dzianok, P. Postawa, Zastosowanie nowoczesnych materiałów kompozytowych w przemyśle, *Przetwórstwo Tworzyw*. 21 (2015) 389–398.
- [26] C. Sánchez, Fungal potential for the degradation of petroleum-based polymers: An overview of macro- and microplastics biodegradation, *Biotechnology Advances*. 40 (2020) 107501. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.107501>.
- [27] P. Buczynski, M. Iwanski, Rheological properties of mineral-cement mix with foamed bitumen with the addition of redispersible polymer powder, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 471 (2019) 032013. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/471/3/032013>.
- [28] V. Mahesh, S. Joladarashi, S.M. Kulkarni, A comprehensive review on material selection for polymer matrix composites subjected to impact load, *Defence Technology*. 17 (2021) 257–277. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2020.04.002>.

- [29] A. Sudhin, M. Remanan, G. Ajeesh, K. Jayanarayanan, Comparison of Properties of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic and Thermosetting Composites for Aerospace Applications, *Materials Today: Proceedings*. 24 (2020) 453–462. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.297>.
- [30] G. Jogur, A. Nawaz Khan, A. Das, P. Mahajan, R. Alagirusamy, Impact properties of thermoplastic composites, *Textile Progress*. 50 (2018) 109–183. <https://doi.org/10.1080/00405167.2018.1563369>.
- [31] K. Kowalewska, K. Sipa, S. Skrzypek, Ł. Półtorak, Poliamidy i ich synteza na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz-ciecz, *Wiadomości Chemiczne*. (2022).
- [32] D.L. Francisco, L.B. Paiva, W. Aldeia, Advances in polyamide nanocomposites: A review, *Polymer Composites*. 40 (2019) 851–870. <https://doi.org/10.1002/pc.24837>.
- [33] A. Kausar, Nanodiamond reinforcement in polyamide and polyimide matrices: Fundamentals and applications, *Journal of Plastic Film & Sheeting*. 34 (2018) 439–458. <https://doi.org/10.1177/8756087918773521>.
- [34] V. Santhanakrishnan Balakrishnan, K. Wartig, N. Tsombanis, H. Seidlitz, Influence of processing parameters on the impact behaviour of glass/polyamide-6 composite, *Composites Part B: Engineering*. 159 (2019) 292–299. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.064>.
- [35] A. Kausar, Advances in Carbon Fiber Reinforced Polyamide-Based Composite Materials, *Advances in Materials Science*. 19 (2019) 67–82. <https://doi.org/10.2478/adms-2019-0023>.
- [36] A. Seyhan, A.B. Irez, Y. Polat, Development of a Polyamide 6-Based Composite Material for UAV Propellers, in: V. Chalivendra, F. Gardea (Eds.), *Mechanics of Composite, Hybrid & Multi-Functional Materials*, Volume 5, Springer International Publishing, Cham, 2023: pp. 73–77. https://doi.org/10.1007/978-3-031-17445-2_10.
- [37] M. Barile, L. Lecce, M. Iannone, S. Pappadà, P. Roberti, Thermoplastic Composites for Aerospace Applications, in: S. Pantelakis, K. Tserpes (Eds.), *Revolutionizing Aircraft Materials and Processes*, Springer International Publishing, Cham, 2020: pp. 87–114. https://doi.org/10.1007/978-3-030-35346-9_4.
- [38] S.S. Choudhury, M. Pandey, S. Bhattacharya, Recent Developments in Surface Modification, (2021).
- [39] C. Neff, E. Elston, M. Burfeindt, N. Crane, A. Schrand, A fundamental study of printed ink resiliency for harsh mechanical and thermal environmental applications, *Additive Manufacturing*. 20 (2018) 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.01.009>.
- [40] M. Lei, C.M. Hamel, K. Chen, Z. Zhao, H. Lu, K. Yu, H.J. Qi, Thermomechanical behaviors of polyether ether ketone (PEEK) with stretch-induced anisotropy, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 148 (2021) 104271. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2020.104271>.
- [41] B.I. Oladapo, S.O. Ismail, O.M. Ikumapayi, P.G. Karagiannidis, Impact of rGO-coated PEEK and lattice on bone implant, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 216 (2022) 112583. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112583>.
- [42] J. Yin, A. Zhang, K.Y. Liew, L. Wu, Synthesis of poly(ether ether ketone) assisted by microwave irradiation and its characterization, *Polym. Bull*. 61 (2008) 157–163. <https://doi.org/10.1007/s00289-008-0942-6>.

- [43] J.-N. Dai, S.-Q. Kou, H.-Y. Yang, Z.-B. Xu, S.-L. Shu, F. Qiu, Q.-C. Jiang, L.-C. Zhang, High-content continuous carbon fibers reinforced PEEK matrix composite with ultra-high mechanical and wear performance at elevated temperature, *Composite Structures*. 295 (2022) 115837. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115837>.
- [44] A. Kausar, Polyurethane/Epoxy Interpenetrating Polymer Network, in: *Aspects of Polyurethanes*, IntechOpen, 2017. <https://doi.org/10.5772/67678>.
- [45] E. Gay, L. Berthe, M. Boustie, M. Arrigoni, M. Trombini, Study of the response of CFRP composite laminates to a laser-induced shock, *Composites Part B: Engineering*. 64 (2014) 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.04.004>.
- [46] B. Berk, R. Karakuzu, A.K. Toksoy, An experimental and numerical investigation on ballistic performance of advanced composites, *Journal of Composite Materials*. 51 (2017) 3467–3480. <https://doi.org/10.1177/0021998317691810>.
- [47] S. Jambari, M.Y. Yahya, M.R. Abdullah, M. Jawaaid, Woven Kenaf/Kevlar Hybrid Yarn as potential fiber reinforced for anti-ballistic composite material, *Fibers Polym*. 18 (2017) 563–568. <https://doi.org/10.1007/s12221-017-6950-0>.
- [48] A.M.R. Azmi, M.T.H. Sultan, A. Hamdan, A.F.M. Nor, K. Jayakrishna, Flexural and Impact Properties of A New Bulletproof Vest Insert Plate Design Using Kenaf Fibre Embedded With X-Ray Films, *Materials Today: Proceedings*. 5 (2018) 11193–11197. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.01.143>.
- [49] W. Hao, Y. Liu, H. Zhou, H. Chen, D. Fang, Preparation and characterization of 3D printed continuous carbon fiber reinforced thermosetting composites, *Polymer Testing*. 65 (2018) 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.004>.
- [50] I. Marriam, F. Xu, M. Tebyetekerwa, Y. Gao, W. Liu, X. Liu, Y. Qiu, Synergistic effect of CNT films impregnated with CNT modified epoxy solution towards boosted interfacial bonding and functional properties of the composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 110 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.04.011>.
- [51] C.G. Jayalakshmi, A. Inamdar, A. Anand, B. Kandasubramanian, Polymer matrix composites as broadband radar absorbing structures for stealth aircrafts, *Journal of Applied Polymer Science*. 136 (2019) 47241. <https://doi.org/10.1002/app.47241>.
- [52] S.G. Nunes, W.F. de Amorim, A. Manes, S.C. Amico, The effect of thickness on vacuum infusion processing of aramid/epoxy composites for ballistic application, *Journal of Composite Materials*. 53 (2019) 383–391. <https://doi.org/10.1177/0021998318785702>.
- [53] F. Zulkifli, J. Stolk, U. Heisserer, A.T.-M. Yong, Z. Li, X.M. Hu, Strategic positioning of carbon fiber layers in an UHMwPE ballistic hybrid composite panel, *International Journal of Impact Engineering*. 129 (2019) 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2019.02.005>.
- [54] S. Anidha, N. Latha, M. Muthukumar, Effect of polyaramid reinforced with sisal epoxy composites: Tensile, impact, flexural and morphological properties, *Journal of Materials Research and Technology*. 9 (2020) 7947–7954. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.081>.
- [55] M. Oliveira, F. Luz, H. Lopera, L. Nascimento, F. Garcia Filho, S. Monteiro, Energy Absorption and Limit Velocity of Epoxy Composites Incorporated with Figue Fabric as Ballistic Armor—A Brief Report, *Polymers*. 13 (2021) 2727. <https://doi.org/10.3390/polym13162727>.

- [56] A.K.J. Al-Shamary, A.R.N. Abed, R. Karakuzu, A comparative study on ballistic impact behaviors of glass/epoxy composites, *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. 0 (2023) 1–10. <https://doi.org/10.1080/15376494.2023.2256003>.
- [57] R. Hsissou, Review on epoxy polymers and its composites as a potential anticorrosive coatings for carbon steel in 3.5% NaCl solution: Computational approaches, *Journal of Molecular Liquids*. 336 (2021) 116307. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116307>.
- [58] A. Kausar, High performance epoxy/polyester-based nanocomposite coatings for multipurpose applications: A review, *Journal of Plastic Film & Sheeting*. 36 (2020) 391–408. <https://doi.org/10.1177/8756087920910481>.
- [59] M. Mravljak, M. Šernek, The Influence of Curing Temperature on Rheological Properties of Epoxy Adhesives, *Drvna Ind.* (2011) 19–25. <https://doi.org/10.5552/drind.2011.1042>.
- [60] J. Parameswaranpillai, H. Pulikkalparambil, S.M. Rangappa, S. Siengchin, eds., *Epoxy Composites: Fabrication, Characterization and Applications*, 1st ed., Wiley, 2021. <https://doi.org/10.1002/9783527824083>.
- [61] A.H.I. Mourad, N. Cherupurakal, F. Hafeez, I. Barsoum, F. A. Genena, M. S. Al Mansoori, L. A. Al Marzooqi, Impact Strengthening of Laminated Kevlar/Epoxy Composites by Nanoparticle Reinforcement, *Polymers*. 12 (2020) 2814. <https://doi.org/10.3390/polym12122814>.
- [62] S.R. Tilak, S.A. Shuib Pasha, M. Nayeem Ahmed, S. Daniel, An experimental investigation of flexural and inter laminar shear stress on hybrid polymer based composites (E glass fibre – Kevlar fibre with Epoxy resin 5052) for different thickness, *Materials Today: Proceedings*. 46 (2021) 8991–8994. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.375>.
- [63] J. Zheng, Y. Liu, Q. Wang, L. Cheng, C. Zhang, T. Zhang, J. Shao, F. Dai, Mechanical properties and thermal characteristics of three nano-filler/silk fiber reinforced hybrid composites: A comparative study using a ductile epoxy resin matrix, *Polymer Testing*. 130 (2024) 108319. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108319>.
- [64] R. Oliwa, The Mechanical Properties of Kevlar Fabric/Epoxy Composites Containing Aluminosilicates Modified with Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts, *Materials*. 13 (2020) 3726. <https://doi.org/10.3390/ma13173726>.
- [65] Katalog branżowy: Epidian żywice epoksydowe i utwardzacze, (2019).
- [66] Katalog branżowy: Żywica epoksydowa Epidian. Sprawdzony środek w wielu wersjach, (2022). <https://sarzynachemical.pl/produkty/zywice-epoksydowe/>.
- [67] Informacja techniczna EPIDIAN® 624, (2022).
- [68] Epidian® 624, ŻywicaSklep.pl. (n.d.). <https://www.zywicasklep.pl/epidian-reg-624-v-200-kg> (accessed January 23, 2024).
- [69] M. Roszowska, J. Masiewicz, M. Kostrzewa, J. Szymańska, Właściwości wytrzymałościowe żywicy epoksydowej zmodyfikowanej termoplastami, *Przetwórstwo Tworzyw. T.* 24, Nr 3 (183) (2018). <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-ba2e0060-9a55-4d8c-9678-9fef4b06909a> (accessed February 6, 2024).
- [70] H. Abdollahi, A. Salimi, M. Barikani, A. Samadi, S. Hosseini Rad, A.R. Zanjani, Systematic investigation of mechanical properties and fracture toughness of epoxy

- networks: Role of the polyetheramine structural parameters, *J of Applied Polymer Sci.* 136 (2019) 47121. <https://doi.org/10.1002/app.47121>.
- [71] H. Liu, X. Gao, B. Deng, G. Huang, Simultaneously reinforcing and toughening epoxy network with a novel hyperbranched polysiloxane modifier, *J of Applied Polymer Sci.* 135 (2018) 46340. <https://doi.org/10.1002/app.46340>.
- [72] L. Tao, Z. Sun, W. Min, H. Ou, L. Qi, M. Yu, Improving the toughness of thermosetting epoxy resins via blending triblock copolymers, *RSC Adv.* 10 (2020) 1603–1612. <https://doi.org/10.1039/C9RA09183A>.
- [73] P. Mohan, A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins, *Polymer-Plastics Technology and Engineering.* 52 (2013) 107–125. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.727057>.
- [74] Q. Xiang, F. Xiao, Applications of epoxy materials in pavement engineering, *Construction and Building Materials.* 235 (2020) 117529. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117529>.
- [75] R. Januszewski, M. Dutkiewicz, M. Nowicki, M. Szoltyga, I. Kownacki, Synthesis and Properties of Epoxy Resin Modified with Novel Reactive Liquid Rubber-Based Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 2178–2186. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05781>.
- [76] H. Abdollahi, A. Salimi, M. Barikani, Synthesis and architecture study of a reactive polybutadiene polyamine as a toughening agent for epoxy resin, *J of Applied Polymer Sci.* 133 (2016) app.44061. <https://doi.org/10.1002/app.44061>.
- [77] A. Cerit, M.E. Marti, U. Soydal, S. Kocaman, G. Ahmetli, Effect of Modification with Various Epoxide Compounds on Mechanical, Thermal, and Coating Properties of Epoxy Resin, *International Journal of Polymer Science.* 2016 (2016) e4968365. <https://doi.org/10.1155/2016/4968365>.
- [78] N. Teng, J. Dai, S. Wang, J. Hu, X. Liu, Hyperbranched flame retardant for epoxy resin modification: Simultaneously improved flame retardancy, toughness and strength as well as glass transition temperature, *Chemical Engineering Journal.* 428 (2022) 131226. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131226>.
- [79] M. Oleksy, Materiały polimerowe stosowane na elementy maszyn, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 2019.
- [80] M. Włoch, F. Bagiński, P. Koziński, J. Datta, Submicron inorganic particles as an additional filler in hybrid epoxy matrix composites reinforced with glass fibres, *Polymers and Polymer Composites.* 28 (2020) 484–491. <https://doi.org/10.1177/0967391119887570>.
- [81] K.L. Goh, M.K. Aswathi, R.T. De Silva, S. Thomas, eds., *Interfaces in particle and fibre reinforced composites: current perspectives on polymer, ceramic, metal and extracellular matrices*, Woodhead Publishing, an imprint of Elsevier, Duxford Cambridge, MA Kidlington, 2020.
- [82] N. Sienkiewicz, M. Dominic, J. Parameswaranpillai, Natural Fillers as Potential Modifying Agents for Epoxy Composition: A Review, *Polymers.* 14 (2022) 265. <https://doi.org/10.3390/polym14020265>.
- [83] F.A.M.M. Gonçalves, M. Santos, T. Cernadas, P. Alves, P. Ferreira, Influence of fillers on epoxy resins properties: a review, *J Mater Sci.* 57 (2022) 15183–15212. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07573-2>.

- [84] M.F. Fakoya, S.N. Shah, Emergence of nanotechnology in the oil and gas industry: Emphasis on the application of silica nanoparticles, *Petroleum*. 3 (2017) 391–405. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2017.03.001>.
- [85] E. Dębińska, Wpływ nanokrzemionki na parametry mechaniczne kamienia cementowego, *Nafta-Gaz*. 4 (2014) 229–235.
- [86] J.E. Lee, N. Lee, T. Kim, J. Kim, T. Hyeon, Multifunctional Mesoporous Silica Nanocomposite Nanoparticles for Theranostic Applications, *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 893–902. <https://doi.org/10.1021/ar2000259>.
- [87] M.R. Krishnan, H. Omar, A. Almohsin, E.H. Alsharaeh, An overview on nanosilica–polymer composites as high-performance functional materials in oil fields, *Polym. Bull.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04934-y>.
- [88] Q. Lei, J. Guo, A. Nouredine, A. Wang, S. Wuttke, C.J. Brinker, W. Zhu, Sol–Gel-Based Advanced Porous Silica Materials for Biomedical Applications, *Adv Funct Materials*. 30 (2020) 1909539. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909539>.
- [89] E.D.E.R. Hyde, A. Seyfaee, F. Neville, R. Moreno-Atanasio, Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 8891–8913. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01839>.
- [90] M. Ma, H. Li, Y. Xiong, F. Dong, Rational design, synthesis, and application of silica/graphene-based nanocomposite: A review, *Materials & Design*. 198 (2021) 109367. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109367>.
- [91] R.K. Sinha, K. Sridhar, R. Purohit, R.K. Malviya, Wpływ nano SiO₂ na właściwości hybrydowego kompozytu epoksydowego wzmocnionego włóknami naturalnymi: przegląd, *Materials Today: Proceedings*. 26 (2020) 3183–3186. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.657>.
- [92] S.-H. Wu, C.-Y. Mou, H.-P. Lin, Synthesis of mesoporous silica nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3862–3875. <https://doi.org/10.1039/C3CS35405A>.
- [93] P. Dileep, S. Jacob, S.K. Narayanankutty, Functionalized nanosilica as an antimicrobial additive for waterborne paints, *Progress in Organic Coatings*. 142 (2020) 105574. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105574>.
- [94] J. Liu, H. Zhang, H. Sun, Y. Liu, W. Liu, B. Su, S. Li, The Development of Filler Morphology in Dental Resin Composites: A Review, *Materials*. 14 (2021) 5612. <https://doi.org/10.3390/ma14195612>.
- [95] C.N. Aiza Jaafar, I. Zainol, N.S. Ishak, R.A. Ilyas, S.M. Sapuan, Effects of the liquid natural rubber (LNR) on mechanical properties and microstructure of epoxy/silica/kenaf hybrid composite for potential automotive applications, *Journal of Materials Research and Technology*. 12 (2021) 1026–1038. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.020>.
- [96] R. Wang, Z. Xi, G. Wang, Unground granulated slag as a substitute for natural aggregate during concrete production, *Cem. Wapno Beton*. 26 (2021) 204–217. <https://doi.org/10.32047/CWB.2021.26.3.3>.
- [97] J. Solomon, C. Meenakshi Sundaram, S. Ravichandran, S. Dharmalingam, Influence of nanosilica on the acoustic properties of epoxy and evaluation of the composite as a coating for aircraft panels, *Composites Communications*. 46 (2024) 101842. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2024.101842>.

- [98] Z. Biglari Quchan Atigh, A. Heidari, A. Karimi, M.A. Pezhman, B. Asgari Lajayer, E.C. Lima, Purification and economic analysis of nanoclay from bentonite, *Environ Sci Pollut Res.* 28 (2021) 13690–13696. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11595-1>.
- [99] O.Yu. Golubeva, E.N. Korytkova, V.V. Gusarov, Hydrothermal Synthesis of Magnesium Silicate Montmorillonite for Polymer-Clay Nanocomposites, *Russ J Appl Chem.* 78 (2005) 26–32. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0225-z>.
- [100] F. Guo, S. Aryana, Y. Han, Y. Jiao, A Review of the Synthesis and Applications of Polymer–Nanoclay Composites, *Applied Sciences.* 8 (2018) 1696. <https://doi.org/10.3390/app8091696>.
- [101] E.A. Franco-Urquiza, Clay-Based Polymer Nanocomposites: Essential Work of Fracture, *Polymers.* 13 (2021) 2399. <https://doi.org/10.3390/polym13152399>.
- [102] N. Muhammad, S. Siddiqua, Calcium bentonite vs sodium bentonite: The potential of calcium bentonite for soil foundation, *Materials Today: Proceedings.* 48 (2022) 822–827. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.386>.
- [103] J.A. Alexander, M.A. Ahmad Zaini, A. Surajudeen, E.-N.U. Aliyu, A.U. Omeiza, Surface modification of low-cost bentonite adsorbents—A review, *Particulate Science and Technology.* 37 (2019) 538–549. <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1438548>.
- [104] D. Borah, H. Nath, H. Saikia, Modification of bentonite clay & its applications: a review, *Reviews in Inorganic Chemistry.* 42 (2022) 265–282. <https://doi.org/10.1515/revic-2021-0030>.
- [105] K. Sanavada, M. Shah, D. Gandhi, A. Unnarkat, P. Vaghasiya, A systematic and comprehensive study of Eco-friendly bentonite clay application in esterification and wastewater treatment, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.* 20 (2023) 100784. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100784>.
- [106] P.H. Massinga, W.W. Focke, P.L. de Vaal, M. Atanasova, Alkyl ammonium intercalation of Mozambican bentonite, *Applied Clay Science.* 49 (2010) 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.04.017>.
- [107] V. Masindi, Application of cryptocrystalline magnesite-bentonite clay hybrid for defluoridation of underground water resources: implication for point of use treatment, *Journal of Water Reuse and Desalination.* 7 (2017) 338–352. <https://doi.org/10.2166/wrd.2016.055>.
- [108] A.B. Mapossa, A.H. da Silva Júnior, C.R.S. de Oliveira, W. Mhike, Thermal, Morphological and Mechanical Properties of Multifunctional Composites Based on Biodegradable Polymers/Bentonite Clay: A Review, *Polymers.* 15 (2023) 3443. <https://doi.org/10.3390/polym15163443>.
- [109] A. Kumar, P. Lingfa, Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD, *Materials Today: Proceedings.* 22 (2020) 737–742. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.037>.
- [110] S. Punia Bangar, R.A. Ilyas, A. Chowdhury, M. Navaf, K.V. Sunooj, A.K. Siroha, Bentonite clay as a nanofiller for food packaging applications, *Trends in Food Science & Technology.* 142 (2023) 104242. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.104242>.
- [111] R. Ahammad, M. Arifuzzaman, M.S. Islam, Effect of Micro-perlite Powder Content on Thermo- mechanical Properties of Epoxy Resin, 16 (2024) 42–49.

- [112] A.G. de Oliveira, J.C. Jandorno, E.B.D. da Rocha, A.M.F. de Sousa, A.L.N. da Silva, Evaluation of expanded perlite behavior in PS/Perlite composites, *Applied Clay Science*. 181 (2019) 105223. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105223>.
- [113] İ. Kirbaş, Effect of perlite on the thermal conductivity, thermal degradation and mechanical properties of epoxy materials, *High Performance Polymers*. 34 (2022) 880–888. <https://doi.org/10.1177/09540083221092147>.
- [114] B. Szadkowski, A. Marzec, P. Rybiński, W. Żukowski, M. Zaborski, Characterization of Ethylene–propylene Composites Filled with Perlite and Vermiculite Minerals: Mechanical, Barrier, and Flammability Properties, *Materials*. 13 (2020) 585. <https://doi.org/10.3390/ma13030585>.
- [115] W. Kucharczyk, D. Dusiński, W. Żurowski, R. Gumiński, Effect of composition on ablative properties of epoxy composites modified with expanded perlite, *Composite Structures*. 183 (2018) 654–662. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.08.047>.
- [116] M. Barczewski, A. Hejna, P. Kosmela, O. Mysiukiewicz, A. Piasecki, K. Sałasińska, High-density Polyethylene - Expanded Perlite Composites: Structural Oriented Analysis of Mechanical and Thermomechanical Properties, *Mater. Plast*. 59 (2022) 52–63. <https://doi.org/10.37358/MP.22.3.5605>.
- [117] M. Doğan, H. Yüksel, B.K. Kizilduman, Characterization and thermal properties of chitosan/perlite nanocomposites, *International Journal of Materials Research*. 112 (2021) 405–414. <https://doi.org/10.1515/ijmr-2020-8007>.
- [118] M. Masłowski, J. Miedzianowska, K. Strzelec, Hybrid Straw/Perlite Reinforced Natural Rubber Biocomposites, *J Bionic Eng*. 16 (2019) 1127–1142. <https://doi.org/10.1007/s42235-019-0124-2>.
- [119] O. Çoban, T. Yilmaz, Volcanic particle materials in polymer composites: a review, *J Mater Sci*. 57 (2022) 16989–17020. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07664-0>.
- [120] S. Członka, A. Kairytė, K. Miedzińska, A. Strąkowska, Polyurethane Composites Reinforced with Walnut Shell Filler Treated with Perlite, Montmorillonite and Halloysite, *International Journal of Molecular Sciences*. 22 (2021) 7304. <https://doi.org/10.3390/ijms22147304>.
- [121] B. Dębska, L. Lichołai, J. Krasoń, The selected properties of epoxy mortars with perlite, *J. Ecol. Eng*. 18 (2017) 246–255. <https://doi.org/10.12911/22998993/67104>.
- [122] E. Papa, V. Medri, A. Natali Murri, L. Laghi, G. De Aloysio, S. Bandini, E. Landi, Characterization of alkali bonded expanded perlite, *Construction and Building Materials*. 191 (2018) 1139–1147. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.086>.
- [123] Z. Frąszczak, B. Królikowski, A. Buchelt, Perlit jako wypełniacz tworzyw termoplastycznych, *Przetwórstwo Tworzyw*. [R.] 20, nr 3 (159) (2014) 199–202.
- [124] M. Jedidi, omrane benjeddou, chokri soussi, Effect of Expanded Perlite Aggregate Dosage on Properties of Lightweight Concrete, *Jordan Journal of Civil Engineering*. 9 (2015) 278–291. <https://doi.org/10.14525/jjce.9.3.3071>.
- [125] S. Nastac, P. Nechita, C. Debeleac, C. Simionescu, M. Seciureanu, The Acoustic Performance of Expanded Perlite Composites Reinforced with Rapeseed Waste and Natural Polymers, *Sustainability*. 14 (2022) 103. <https://doi.org/10.3390/su14010103>.

- [126] C. Kuntz, Perlite in Sound Insulation Applications, Perlite Institute. (2021). <https://www.perlite.org/perlite-in-sound-insulation-applications/> (accessed March 12, 2024).
- [127] A. Celik, A. Kilic, G. Çakal, Expanded perlite aggregate characterization for use as a lightweight construction raw material, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii - Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 49 (2013) 689–700. <https://doi.org/10.5277/ppmp130227>.
- [128] K.M.F. Hasan, P.G. Horváth, T. Alpár, Potential fabric-reinforced composites: a comprehensive review, *J Mater Sci*. 56 (2021) 14381–14415. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06177-6>.
- [129] M.A. Abteu, F. Boussu, P. Bruniaux, C. Loghin, I. Cristian, Ballistic impact mechanisms – A review on textiles and fibre-reinforced composites impact responses, *Composite Structures*. 223 (2019) 110966. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.110966>.
- [130] J. Nasser, K. Steinke, H. Sodano, ZnO Nanostructured Interphase for Multifunctional and Lightweight Glass Fiber Reinforced Composite Materials under Various Loading Conditions, *ACS Appl. Nano Mater*. 3 (2020) 1363–1372. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02216>.
- [131] K. Bilisik, N.S. Karaduman, N.E. Bilisik, Fiber Architectures for Composite Applications, in: S. Rana, R. Figueiro (Eds.), *Fibrous and Textile Materials for Composite Applications*, Springer Singapore, Singapore, 2016: pp. 75–134. https://doi.org/10.1007/978-981-10-0234-2_3.
- [132] C. Yanen, M. Solmaz, Ballistic Performance of 21 Layered Hybrid Composites, in: May 22–24, 2017 Kuala Lumpur (Malaysia) ICLTET-2017, ACBES-2017, IIE, 2017. <https://doi.org/10.15242/IIE.E0517007>.
- [133] F. Ahmad, N. Yuvaraj, P.K. Bajpai, Effect of reinforcement architecture on the macroscopic mechanical properties of fibrous polymer composites: A review, *Polymer Composites*. 41 (2020) 2518–2534. <https://doi.org/10.1002/pc.25666>.
- [134] P.V. Cavallaro, Effects of Weave Styles and Crimp Gradients in Woven Kevlar/Epoxy Composites, *Exp Mech*. 56 (2016) 617–635. <https://doi.org/10.1007/s11340-015-0075-4>.
- [135] U. Mawkhlieng, A. Majumdar, A. Laha, A review of fibrous materials for soft body armour applications, *RSC Adv*. 10 (2020) 1066–1086. <https://doi.org/10.1039/C9RA06447H>.
- [136] Y. Luo, L. Lv, B. Sun, Y. Qiu, B. Gu, Transverse impact behavior and energy absorption of three-dimensional orthogonal hybrid woven composites, *Composite Structures*. 81 (2007) 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2006.08.011>.
- [137] R. Seltzer, C. González, R. Muñoz, J. LLorca, T. Blanco-Varela, X-ray microtomography analysis of the damage micromechanisms in 3D woven composites under low-velocity impact, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 45 (2013) 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.09.017>.
- [138] A. Siddique, S. Abid, F. Shafiq, Y. Nawab, H. Wang, B. Shi, S. Saleemi, B. Sun, Mode I fracture toughness of fiber-reinforced polymer composites: A review, *Journal of Industrial Textiles*. 50 (2021) 1165–1192. <https://doi.org/10.1177/1528083719858767>.
- [139] L. Lv, Bohong Gu, Transverse Impact Damage and Energy Absorption of Three-Dimensional Orthogonal Hybrid Woven Composite: Experimental and FEM Simulation,

- Journal of Composite Materials. 42 (2008) 1763–1786. <https://doi.org/10.1177/0021998308093718>.
- [140] E.J. Barbero, Introduction to composite materials design, CRC press, 2017.
- [141] M. Borchert, T. Bruns, S. Hohendahl, Carbon fiber reinforced polymer- The fabric of the future?, Human. Environment. Technologies. Proceedings of the Students International Scientific and Practical Conference; No 21 (2017): Human. Environment. Technology. (2017) 8. <https://doi.org/10.17770/het2017.21.3581>.
- [142] M. Xu, S. Song, L. Feng, J. Zhou, H. Li, V.C. Li, Development of basalt fiber engineered cementitious composites and its mechanical properties, Construction and Building Materials. 266 (2021) 121173. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121173>.
- [143] D. Wang, Y. Ju, H. Shen, L. Xu, Mechanical properties of high performance concrete reinforced with basalt fiber and polypropylene fiber, Construction and Building Materials. 197 (2019) 464–473. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.181>.
- [144] Z. Yang, J. Liu, F. Wang, S. Li, X. Feng, Effect of fiber hybridization on mechanical performances and impact behaviors of basalt fiber/UHMWPE fiber reinforced epoxy composites, Composite Structures. 229 (2019) 111434. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111434>.
- [145] M.R. Karamooz, H. Rahmani, H. Khosravi, Hybrid Effects of Basalt and Kevlar Fibers on Low-velocity Impact Behavior of Epoxy-based Composites, Fibers Polym. 21 (2020) 2590–2598. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-1418-z>.
- [146] N. Nawafleh, F.K.E. Elibol, M. Aljagham, E. Oflaz, A.J. Ciciriello, C.M. Dumont, E. Dauer, R.M. Gorguluarslan, T. Demir, E. Celik, Static and dynamic mechanical performance of short Kevlar fiber reinforced composites fabricated via direct ink writing, J Mater Sci. 55 (2020) 11284–11295. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04826-w>.
- [147] R. Reuben, P. Joshi, R. Manickam, Effect of Copper Nano Powder on Kevlar Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 810 (2020) 012053. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/810/1/012053>.
- [148] T.J. Singh, S. Samanta, Characterization of Kevlar Fiber and Its Composites: A Review, Materials Today: Proceedings. 2 (2015) 1381–1387. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.057>.
- [149] S. Wu, P. Sikdar, G.S. Bhat, Recent progress in developing ballistic and anti-impact materials: Nanotechnology and main approaches, Defence Technology. 21 (2023) 33–61. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2022.06.007>.
- [150] S. Wang, J. Ma, X. Feng, J. Cheng, X. Ma, Y. Zhao, L. Chen, An effective surface modification of UHMWPE fiber for improving the interfacial adhesion of epoxy resin composites, Polymer Composites. 41 (2020) 1614–1623. <https://doi.org/10.1002/pc.25483>.
- [151] T.G. Zhang, S.S. Satapathy, L.R. Vargas-Gonzalez, S.M. Walsh, Ballistic impact response of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE), Composite Structures. 133 (2015) 191–201. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.06.081>.
- [152] S. Chhetri, H. Bougherara, A comprehensive review on surface modification of UHMWPE fiber and interfacial properties, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 140 (2021) 106146. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106146>.

- [153] R. Belgacemi, M. Derradji, D. Trache, A. Mouloud, A. Zegaoui, O. Mehelli, K. Khiari, Effects of silane surface modified alumina nanoparticles on the mechanical, thermomechanical, and ballistic impact performances of epoxy/oxidized UHMWPE composites, *Polymer Composites*. 41 (2020) 4526–4537. <https://doi.org/10.1002/pc.25730>.
- [154] L. Han, H. Cai, X. Chen, C. Zheng, W. Guo, Study of UHMWPE Fiber Surface Modification and the Properties of UHMWPE/Epoxy Composite, *Polymers*. 12 (2020) 521. <https://doi.org/10.3390/polym12030521>.
- [155] R. Belgacemi, M. Derradji, D. Trache, A. Zegaoui, O. Mehelli, Toward an efficient stress transfer with a fully connected hybrid network from epoxy, oxidized UHMWPE fibers, and silane surface modified silicon carbide nanoparticles, *Polymer Composites*. 42 (2021) 462–473. <https://doi.org/10.1002/pc.25839>.
- [156] G.G. Ojoc, C. Pirvu, S. Sandu, L. Deleanu, Glass fibers for impact protection systems. A review, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 485 (2019) 012019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/485/1/012019>.
- [157] Vidya, L. Mandal, B. Verma, P.K. Patel, Review on polymer nanocomposite for ballistic & aerospace applications, *Materials Today: Proceedings*. 26 (2020) 3161–3166. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.652>.
- [158] P. Morampudi, K.K. Namala, Y.K. Gajjela, M. Barath, G. Prudhvi, Review on glass fiber reinforced polymer composites, *Materials Today: Proceedings*. 43 (2021) 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.669>.
- [159] H. Murase, K. Yabuki, History of Super Fibers: Adventures in Quest of the Strongest Fiber, in: J. The Society of Fiber Science and Te (Ed.), *High-Performance and Specialty Fibers*, Springer Japan, Tokyo, 2016: pp. 83–93. https://doi.org/10.1007/978-4-431-55203-1_5.
- [160] B. K.v., K. Shirvanimoghaddam, G.S. Rajan, A.V. Ellis, M. Naebe, Surface treatment of Basalt fiber for use in automotive composites, *Materials Today Chemistry*. 17 (2020) 100334. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100334>.
- [161] V. Dhand, G. Mittal, K.Y. Rhee, S.-J. Park, D. Hui, A short review on basalt fiber reinforced polymer composites, *Composites Part B: Engineering*. 73 (2015) 166–180. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.011>.
- [162] A.K. Bandaru, S. Ahmad, N. Bhatnagar, Ballistic performance of hybrid thermoplastic composite armors reinforced with Kevlar and basalt fabrics, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 97 (2017) 151–165. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.12.007>.
- [163] K. Kalai Thendral, D. Abraham Antony, Ballistic Impact analysis of 2D woven Kevlar/Basalt reinforced composite, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 912 (2020) 052023. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/912/5/052023>.
- [164] K. Czech, M. Oleksy, R. Oliwa, A. Domańska, Hybrid polymer composites with enhanced energy absorption, *Polimery*. 67 (2022) 552–560. <https://doi.org/10.14314/polimery.2022.11.2>.
- [165] K. Czech, D. Krajewski, M. Oleksy, Sandwich composites containing thermoplastic core structures manufactured by 3D printing for defense industry applications, *Chemical and Process Engineering: New Frontiers*. 46 (2025). <https://doi.org/10.24425/cpe.2025.153677>.

- [166] X. Gao, M. Zhang, Y. Huang, L. Sang, W. Hou, Experimental and numerical investigation of thermoplastic honeycomb sandwich structures under bending loading, *Thin-Walled Structures*. 155 (2020) 106961. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2020.106961>.
- [167] S.K. Sahu, N.D. Badgayan, S. Samanta, P.S. Rama Sreekanth, Evaluation of Cell Parameter Variation on Energy Absorption Characteristic of Thermoplastic Honeycomb Sandwich Structure, *Arab J Sci Eng*. 46 (2021) 12487–12507. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05987-9>.
- [168] H. Liu, L. Chen, J. Cao, L. Chen, B. Du, Y. Guo, W. Li, D. Fang, Axial compression deformability and energy absorption of hierarchical thermoplastic composite honeycomb graded structures, *Composite Structures*. 254 (2020) 112851. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112851>.
- [169] C. Schneider, M.N. Velea, S. Kazemahvazi, D. Zenkert, Compression properties of novel thermoplastic carbon fibre and poly-ethylene terephthalate fibre composite lattice structures, *Materials & Design* (1980-2015). 65 (2015) 1110–1120. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.08.032>.
- [170] S. Mondal, R. Katzschmann, F. Clemens, Magnetorheological behavior of thermoplastic elastomeric honeycomb structures fabricated by additive manufacturing, *Composites Part B: Engineering*. 252 (2023) 110498. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110498>.
- [171] S. Gohar, G. Hussain, A. Ali, H. Ahmad, Mechanical performance of honeycomb sandwich structures built by FDM printing technique, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 36 (2023) 182–200. <https://doi.org/10.1177/0892705721997892>.
- [172] B. Zhang, L. Jia, M. Tian, N. Ning, L. Zhang, W. Wang, Surface and interface modification of aramid fiber and its reinforcement for polymer composites: A review, *European Polymer Journal*. 147 (2021) 110352. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110352>.
- [173] F. Tanasă, M. Zănoagă, C.-A. Teacă, M. Nechifor, A. Shahzad, Modified hemp fibers intended for fiber-reinforced polymer composites used in structural applications—A review. I. Methods of modification, *Polymer Composites*. 41 (2020) 5–31. <https://doi.org/10.1002/pc.25354>.
- [174] X. Tang, X. Yan, A review on the damping properties of fiber reinforced polymer composites, *Journal of Industrial Textiles*. 49 (2020) 693–721. <https://doi.org/10.1177/1528083718795914>.
- [175] A. Vedrtam, S.P. Sharma, Study on the performance of different nano-species used for surface modification of carbon fiber for interface strengthening, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 125 (2019) 105509. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105509>.
- [176] M.Y. Khalid, R. Imran, Z.U. Arif, N. Akram, H. Arshad, A. Al Rashid, F.P. García Márquez, Developments in Chemical Treatments, Manufacturing Techniques and Potential Applications of Natural-Fibers-Based Biodegradable Composites, *Coatings*. 11 (2021) 293. <https://doi.org/10.3390/coatings11030293>.
- [177] J. Nasser, J. Lin, K. Steinke, H.A. Sodano, Enhanced interfacial strength of aramid fiber reinforced composites through adsorbed aramid nanofiber coatings, *Composites Science and Technology*. 174 (2019) 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.02.025>.

- [178] O. Güven, S.N. Monteiro, E.A.B. Moura, J.W. Drelich, Re-Emerging Field of Lignocellulosic Fiber – Polymer Composites and Ionizing Radiation Technology in their Formulation, *Polymer Reviews*. 56 (2016) 702–736. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1176037>.
- [179] T. Chen, W. Liu, R. Qiu, Mechanical Properties and Water Absorption of Hemp Fibers–Reinforced Unsaturated Polyester Composites: Effect of Fiber Surface Treatment with a Heterofunctional Monomer, *BioResources*. 8 (2013) 2780–2791. <https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2780-2791>.
- [180] W. Fan, H. Tian, H. Wang, T. Zhang, X. Yang, Y. Yu, X. Meng, X. Yu, L. Yuan, B. Xu, S. Wang, Enhanced interfacial adhesion of aramid fiber III reinforced epoxy composites via low temperature plasma treatment, *Polymer Testing*. 72 (2018) 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.10.003>.
- [181] L. Xing, L. Liu, Y. Huang, D. Jiang, B. Jiang, J. He, Enhanced interfacial properties of domestic aramid fiber-12 via high energy gamma ray irradiation, *Composites Part B: Engineering*. 69 (2015) 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.09.027>.
- [182] J. Nasser, K. Steinke, H. Hwang, H. Sodano, Nanostructured ZnO Interphase for Carbon Fiber Reinforced Composites with Strain Rate Tailored Interfacial Strength, *Adv. Mater. Interfaces*. 7 (2020) 1901544. <https://doi.org/10.1002/admi.201901544>.
- [183] A. Badakhsh, K.-H. An, B.-J. Kim, Enhanced Surface Energetics of CNT-Grafted Carbon Fibers for Superior Electrical and Mechanical Properties in CFRPs, *Polymers*. 12 (2020) 1432. <https://doi.org/10.3390/polym12061432>.
- [184] J. Lin, L. Wang, L. Liu, K. Lu, G. Li, X. Yang, Two-stage interface enhancement of aramid fiber composites: Establishment of hierarchical interphase with waterborne polyurethane sizing and oxazolidone-containing epoxy matrix, *Composites Science and Technology*. 193 (2020) 108114. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108114>.
- [185] S. Zhang, M. Li, K. Cheng, S. Lu, A facile method to prepare PEG coatings on the fiber surface by the reconstruction of hydrogen bonds for enhancing the interfacial strength of fibers and resins, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 589 (2020) 124426. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124426>.
- [186] S. Zhang, S. Wang, Y. Wang, X. Fan, L. Ding, S. Xuan, X. Gong, Conductive shear thickening gel/polyurethane sponge: A flexible human motion detection sensor with excellent safeguarding performance, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 112 (2018) 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.06.007>.
- [187] Q. He, S. Cao, Y. Wang, S. Xuan, P. Wang, X. Gong, Impact resistance of shear thickening fluid/Kevlar composite treated with shear-stiffening gel, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 106 (2018) 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.12.019>.
- [188] G. Grover, S.K. Verma, A. Thakur, I. Biswas, D. Bhattacharjee, The effect of particle size and concentration on the ballistic resistance of different shear thickening fluids, *Materials Today: Proceedings*. 28 (2020) 1472–1476. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.823>.
- [189] J.-L. Huo, F. Sun, T.-T. Li, B.-C. Shiu, C.-W. Lou, J.-H. Lin, Preparation and properties of shear thickening fluid (STF) capsule filled graded buffer composites, *Journal of Materials Research and Technology*. 9 (2020) 10982–10990. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.106>.

- [190] N. Asija, H. Chouhan, S.A. Gebremeskel, N. Bhatnagar, Impact Response of Shear Thickening Fluid (STF) Treated High Strength Polymer Composites – Effect of STF Intercalation Method, *Procedia Engineering*. 173 (2017) 655–662. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.12.133>.
- [191] M. Bajya, A. Majumdar, B.S. Butola, S.K. Verma, D. Bhattacharjee, Design strategy for optimising weight and ballistic performance of soft body armour reinforced with shear thickening fluid, *Composites Part B: Engineering*. 183 (2020) 107721. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107721>.
- [192] M.P. Ribeiro, P.H.P.M. da Silveira, F. de Oliveira Braga, S.N. Monteiro, Fabric Impregnation with Shear Thickening Fluid for Ballistic Armor Polymer Composites: An Updated Overview, *Polymers*. 14 (2022) 4357. <https://doi.org/10.3390/polym14204357>.
- [193] K. Czech, R. Oliwa, D. Krajewski, K. Bulanda, M. Oleksy, G. Budzik, A. Mazurkow, Hybrid Polymer Composites Used in the Arms Industry: A Review, *Materials*. 14 (2021) 3047. <https://doi.org/10.3390/ma14113047>.
- [194] R.L. Hoffman, Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions. I. Observation of a Flow Instability, *Transactions of The Society of Rheology*. 16 (1972) 155–173. <https://doi.org/10.1122/1.549250>.
- [195] R.L. Hoffman, Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. II. Theory and experimental tests, *Journal of Colloid and Interface Science*. 46 (1974) 491–506. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90059-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90059-9).
- [196] J.F. Brady, G. Bossis, The rheology of concentrated suspensions of spheres in simple shear flow by numerical simulation, *Journal of Fluid Mechanics*. 155 (1985) 105–129. <https://doi.org/10.1017/S0022112085001732>.
- [197] S. Gürgen, M.C. Kuşhan, W. Li, Shear thickening fluids in protective applications: A review, *Progress in Polymer Science*. 75 (2017) 48–72. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.07.003>.
- [198] E. Brown, H.M. Jaeger, Shear thickening in concentrated suspensions: phenomenology, mechanisms and relations to jamming, *Rep. Prog. Phys.* 77 (2014) 046602. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/77/4/046602>.
- [199] R. Seto, R. Mari, J.F. Morris, M.M. Denn, Discontinuous Shear Thickening of Frictional Hard-Sphere Suspensions, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 218301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.218301>.
- [200] A.F. Ávila, A.M. de Oliveira, S.G. Leão, M.G. Martins, Aramid fabric/nano-size dual phase shear thickening fluid composites response to ballistic impact, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 112 (2018) 468–474. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.07.006>.
- [201] H. Lin, J. Shao, L. Cai, W. Liu, W. Li, X. Dong, The shape effect and mechanism of particle-reinforced shear-thickening gel composites, *Journal of Applied Polymer Science*. 139 (2022) e52506. <https://doi.org/10.1002/app.52506>.
- [202] B. Liu, C. Du, Y. Fu, Factors Influencing the Rheological Properties of MRSP Based on the Orthogonal Experimental Design and the Impact Energy Test, *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1155/2019/2545203>.
- [203] C. Zhao, C. Xu, S. Cao, S. Xuan, W. Jiang, X. Gong, Anti-impact behavior of a novel soft body armor based on shear thickening gel (STG) impregnated Kevlar fabrics, *Smart Mater. Struct.* 28 (2019) 075036. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab21f7>.

- [204] Z. Liu, S. Wei, X. Li, L. Jia, H. Li, L. Jia, R. Yan, Novel shear thickening gel/high-performance fiber reinforced flexible composites: Multi-velocity impact and functional properties, *Polymer Composites*. n/a (2023). <https://doi.org/10.1002/pc.27301>.
- [205] Y. Tan, Y. Li, Y. Ma, B. Rao, Effects of Flocks Doping on the Dynamic Mechanical Properties of Shear Thickening Gel, *Autex Research Journal*. 22 (2022) 73–79. <https://doi.org/10.2478/aut-2020-0053>.
- [206] B. Liu, C. Du, H. Deng, Y. Fu, F. Guo, L. Song, X. Gong, Study on the shear thickening mechanism of multifunctional shear thickening gel and its energy dissipation under impact load, *Polymer*. 247 (2022) 124800. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124800>.
- [207] Y. Wang, X. Gong, S. Xuan, Study of low-velocity impact response of sandwich panels with shear-thickening gel cores, *Smart Mater. Struct.* 27 (2018) 065008. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aab7dc>.
- [208] H. Tu, P. Xu, Z. Yang, F. Tang, C. Dong, Y. Chen, W. Cao, C. Huang, Y. Guo, Y. Wei, Effect of shear thickening gel on microstructure and impact resistance of ethylene–vinyl acetate foam, *Composite Structures*. 311 (2023) 116811. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2023.116811>.
- [209] G. Sun, D. Chen, G. Zhu, Q. Li, Lightweight hybrid materials and structures for energy absorption: A state-of-the-art review and outlook, *Thin-Walled Structures*. 172 (2022) 108760. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2021.108760>.
- [210] P. Zuo, D.V. Srinivasan, A.P. Vassilopoulos, Review of hybrid composites fatigue, *Composite Structures*. 274 (2021) 114358. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114358>.
- [211] Y. Swolfs, L. Gorbatikh, I. Verpoest, Fibre hybridisation in polymer composites: A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 67 (2014) 181–200. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.08.027>.
- [212] M. Masoumi, H. Mansoori, T. Dastan, M. Sheikhzadeh, An experimental investigation into flexural properties of hybrid carbon-basalt triaxially braided composite lamina, *Composite Structures*. 284 (2022) 115231. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115231>.
- [213] M.K. Hazzard, S. Hallett, P.T. Curtis, L. Iannucci, R.S. Trask, Effect of fibre orientation on the low velocity impact response of thin Dyneema® composite laminates, *International Journal of Impact Engineering*. 100 (2017) 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2016.10.007>.
- [214] S. Arora, A. Majumdar, B.S. Butola, Soft armour design by angular stacking of shear thickening fluid impregnated high-performance fabrics for quasi-isotropic ballistic response, *Composite Structures*. 233 (2020) 111720. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111720>.
- [215] Y. Wang, X. Chen, R. Young, I. Kinloch, G. Wells, A numerical study of ply orientation on ballistic impact resistance of multi-ply fabric panels, *Composites Part B: Engineering*. 68 (2015) 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.08.049>.
- [216] P. Hung, K. Lau, L. Cheng, J. Leng, D. Hui, Impact response of hybrid carbon/glass fibre reinforced polymer composites designed for engineering applications, *Composites Part B: Engineering*. 133 (2018) 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.09.026>.

- [217] J.S. Chohan, K.S. Boparai, R. Singh, M.S.J. Hashmi, Manufacturing techniques and applications of polymer matrix composites: a brief review, *Advances in Materials and Processing Technologies*. 8 (2022) 884–894. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2020.1835012>.
- [218] M. Elkington, D. Bloom, C. Ward, A. Chatzimichali, K. Potter, Hand layup: understanding the manual process, *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*. 1 (2015) 138–151. <https://doi.org/10.1080/20550340.2015.1114801>.
- [219] M.R.M. Jamir, M.S.A. Majid, A. Khasri, Natural lightweight hybrid composites for aircraft structural applications, in: *Sustainable Composites for Aerospace Applications*, Elsevier, 2018: pp. 155–170. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102131-6.00008-6>.
- [220] D.K. Rajak, D.D. Pagar, P.L. Menezes, E. Linul, Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications, *Polymers*. 11 (2019) 1667. <https://doi.org/10.3390/polym11101667>.
- [221] A.D. Zegeye, M.A. Delele, A.A. Tsegaw, T.S. Bogale, Spray and deposition characteristics of unsaturated polyester resin applied for impregnating long fiber preform composites, *Polymer Composites*. 44 (2023) 6646–6660. <https://doi.org/10.1002/pc.27586>.
- [222] L. Sorrentino, E. Anamateros, C. Bellini, L. Carrino, G. Corcione, A. Leone, G. Paris, Robotic filament winding: An innovative technology to manufacture complex shape structural parts, *Composite Structures*. 220 (2019) 699–707. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.04.055>.
- [223] Y.D. Boon, S.C. Joshi, S.K. Bhudolia, Review: Filament Winding and Automated Fiber Placement with In Situ Consolidation for Fiber Reinforced Thermoplastic Polymer Composites, *Polymers*. 13 (2021) 1951. <https://doi.org/10.3390/polym13121951>.
- [224] S. Maiti, M.R. Islam, M.A. Uddin, S. Afroj, S.J. Eichhorn, N. Karim, Sustainable Fiber-Reinforced Composites: A Review, *Advanced Sustainable Systems*. 6 (2022) 2200258. <https://doi.org/10.1002/adsu.202200258>.
- [225] M. Asim, M. Jawaid, N. Saba, Ramengmawii, M. Nasir, M.T.H. Sultan, Processing of hybrid polymer composites—a review, in: *Hybrid Polymer Composite Materials*, Elsevier, 2017: pp. 1–22. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100789-1.00001-0>.
- [226] M. Volk, O. Yuksel, I. Baran, J.H. Hattel, J. Spangenberg, M. Sandberg, Cost-efficient, automated, and sustainable composite profile manufacture: A review of the state of the art, innovations, and future of pultrusion technologies, *Composites Part B: Engineering*. 246 (2022) 110135. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110135>.
- [227] P.A. Arrabiyeh, D. May, M. Eckrich, A.M. Dlugaj, An overview on current manufacturing technologies: Processing continuous rovings impregnated with thermoset resin, *Polymer Composites*. 42 (2021) 5630–5655. <https://doi.org/10.1002/pc.26274>.
- [228] K. Balasubramanian, M.T.H. Sultan, N. Rajeswari, Manufacturing techniques of composites for aerospace applications, in: *Sustainable Composites for Aerospace Applications*, Elsevier, 2018: pp. 55–67. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102131-6.00004-9>.
- [229] I.V. Terekhov, E.M. Chistyakov, Binders Used for the Manufacturing of Composite Materials by Liquid Composite Molding, *Polymers*. 14 (2021) 87. <https://doi.org/10.3390/polym14010087>.

- [230] A. Hindersmann, Confusion about infusion: An overview of infusion processes, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 126 (2019) 105583. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105583>.
- [231] O. Echeverria-Altuna, O. Ollo, T. Calvo-Correas, I. Harismendy, A. Eceiza, Effect of the catalyst system on the reactivity of a polyurethane resin system for RTM manufacturing of structural composites, *Express Polym. Lett.* 16 (2022) 234–247. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2022.19>.
- [232] P.J. Halley, 4 - Rheology of thermosets: the use of chemorheology to characterise and model thermoset flow behaviour, in: Q. Guo (Ed.), *Thermosets*, Woodhead Publishing, 2012: pp. 92–117. <https://doi.org/10.1533/9780857097637.1.92>.
- [233] M.S. Sarfraz, H. Hong, S.S. Kim, Recent developments in the manufacturing technologies of composite components and their cost-effectiveness in the automotive industry: A review study, *Composite Structures*. 266 (2021) 113864. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113864>.
- [234] W. Hall, Z. Javanbakht, *Design and Manufacture of Fibre-Reinforced Composites*, Springer International Publishing, Cham, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-78807-0>.
- [235] B.T. Astrom, *Manufacturing of Polymer Composites*, Routledge, London, 2017. <https://doi.org/10.1201/9780203748169>.
- [236] Y.-Y. Chang, W.-B. Young, Study on the Characteristics of Vacuum-Bag-Only Processed Composites by Prepreg/Fiber Interleaved Layup, *Fibers Polym.* 24 (2023) 653–670. <https://doi.org/10.1007/s12221-023-00026-w>.
- [237] What is Vacuum Bagging?, Coventive Composites. (2018). <https://coventivecomposites.com/explainers/what-is-vacuum-bagging/> (accessed May 19, 2024).
- [238] T.A. Amar, A. Kumar, D.K. Yadav, A Comparative Study on the Properties of Carbon Fiber-Reinforced Polymer Composites Developed by Hand Layup and Vacuum Bagging Molding Techniques, *J. Inst. Eng. India Ser. D.* (2024). <https://doi.org/10.1007/s40033-023-00631-2>.
- [239] S. Biswas, J. Anurag, Fabrication of Composite Laminates, in: P. K. Bajpai, I. Singh (Eds.), *Reinforced Polymer Composites*, 1st ed., Wiley, 2019: pp. 39–53. <https://doi.org/10.1002/9783527820979.ch3>.
- [240] V. Lunetto, M. Galati, L. Settineri, L. Iuliano, Sustainability in the manufacturing of composite materials: A literature review and directions for future research, *Journal of Manufacturing Processes*. 85 (2023) 858–874. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.12.020>.
- [241] H.S. Mali, P. Sharma, Machinability of High-Strength Fiber-Reinforced Polymer Textile Composites: A Review, *Mech Compos Mater.* 59 (2023) 1–28. <https://doi.org/10.1007/s11029-023-10078-x>.
- [242] M. Shah, V. Chaudhary, Flow modeling and simulation study of vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) process: A review, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 872 (2020) 012087. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/872/1/012087>.
- [243] V.K. Dhimole, P. Serrao, C. Cho, Review and Suggestion of Failure Theories in Voids Scenario for VARTM Processed Composite Materials, *Polymers*. 13 (2021) 969. <https://doi.org/10.3390/polym13060969>.

- [244] M.A. Yalcinkaya, E.M. Sozer, M.C. Altan, Effect of external pressure and resin flushing on reduction of process-induced voids and enhancement of laminate quality in heated-VARTM, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 121 (2019) 353–364. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.03.040>.
- [245] V.R. Tamakuwala, Manufacturing of fiber reinforced polymer by using VARTM process: A review, *Materials Today: Proceedings*. 44 (2021) 987–993. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.102>.
- [246] S. Mazumdar, *Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering*, 0 ed., CRC Press, 2001. <https://doi.org/10.1201/9781420041989>.
- [247] M.A. Yalcinkaya, E.M. Sozer, M.C. Altan, Fabrication of high quality composite laminates by pressurized and heated-VARTM, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 102 (2017) 336–346. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.08.017>.
- [248] F. Shaik, M. Ramakrishna, P.D. Varma, A Review on Fabrication of Thermoset Prepreg Composites using Out-of-Autoclave Technology, *INCAS BULLETIN*. 13 (2021) 133–149. <https://doi.org/10.13111/2066-8201.2021.13.2.13>.
- [249] L.I.U. Xueshu, C. Fei, A review of void formation and its effects on the mechanical performance of carbon fiber reinforced plastic, *Engineering Transactions*. 64 (2016) 33–51.
- [250] G. Budzik, J. Woźniak, Ł. Przesłowski, eds., *Druk 3D jako element przemysłu przyszłości: analiza rynku i tendencje rozwoju*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 2022.
- [251] S. Yuan, S. Li, J. Zhu, Y. Tang, Additive manufacturing of polymeric composites from material processing to structural design, *Composites Part B: Engineering*. 219 (2021) 108903. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108903>.
- [252] A. Al Rashid, S.A. Khan, S. G. Al-Ghamdi, M. Koç, Additive manufacturing of polymer nanocomposites: Needs and challenges in materials, processes, and applications, *Journal of Materials Research and Technology*. 14 (2021) 910–941. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.016>.
- [253] A.Y.-J. Chen, A. Chen, A. Fitzhugh, A. Hartman, P. Kaiser, I. Nwaogwugwu, J. Zeng, G.X. Gu, Multi Jet Fusion printed lattice materials: characterization and prediction of mechanical performance, *Mater. Adv.* 4 (2023) 1030–1040. <https://doi.org/10.1039/D2MA00972B>.
- [254] H. Ikram, A. Al Rashid, M. Koç, Additive manufacturing of smart polymeric composites: Literature review and future perspectives, *Polymer Composites*. 43 (2022) 6355–6380. <https://doi.org/10.1002/pc.26948>.
- [255] Y. Wang, Y. Zhou, L. Lin, J. Corker, M. Fan, Overview of 3D additive manufacturing (AM) and corresponding AM composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 139 (2020) 106114. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106114>.
- [256] R. Rahul, R. Kitey, Effect of cross-linking on dynamic mechanical and fracture behavior of epoxy variants, *Composites Part B: Engineering*. 85 (2016) 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.017>.
- [257] H. Münstedt, Rheological Measurements and Structural Analysis of Polymeric Materials, *Polymers*. 13 (2021) 1123. <https://doi.org/10.3390/polym13071123>.

- [258] E. Gazo Hanna, K. Younes, S. Amine, R. Roufayel, Exploring Gel-Point Identification in Epoxy Resin Using Rheology and Unsupervised Learning, *Gels*. 9 (2023) 828. <https://doi.org/10.3390/gels9100828>.
- [259] K. Czech, M. Oleksy, Innovative method for studying impact energy absorption of hybrid polymer composites used in the defence industry, *Measurement*. 230 (2024) 114499. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2024.114499>.
- [260] B. Karacor, M. Ozcanli, Thermal and mechanical characteristic investigation of the hybridization of basalt fiber with aramid fiber and carbon fiber, *Polymer Composites*. 43 (2022) 8529–8544. <https://doi.org/10.1002/pc.27022>.
- [261] R. Velumayil, A. Palanivel, Hybridization Effect on Mechanical Properties of Basalt/Kevlar/Epoxy Composite Laminates, *Polymers*. 14 (2022) 1382. <https://doi.org/10.3390/polym14071382>.
- [262] Y. Zheng, Y. Zhang, J. Zhuo, Y. Zhang, C. Wan, A review of the mechanical properties and durability of basalt fiber-reinforced concrete, *Construction and Building Materials*. 359 (2022) 129360. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129360>.
- [263] K. Czech, M. Oleksy, The effect of layer number, orientation, and weave type of aramid fabric on the impact penetration resistance of epoxy composites evaluated using the drop-weight method, *Polimery*. 71 (w druku, 2025).

4. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Graficzny plan pracy doktorskiej.	11
Rys. 2. Rodzaje i wpływ poszczególnych modyfikacji osnowy i wzmocnienia włóknistego na właściwości użytkowe kompozytów epoksydowych [1].	18
Rys. 3. Rodzaje osnów wraz z przykładami (opracowanie własne).	20
Rys. 4. Podział napełniaczy stosowanych w kompozytach polimerowych.	25
Rys. 5. Struktura bentonitu (opracowanie własne na podstawie rysunku z [99]).	27
Rys. 6. Podział wzmocnienia stosowanego w kompozytach polimerowych.	30
Rys. 7. Przykłady wzmocnień strukturalnych (A-D) oraz zawierające je kompozyty (E-G). A -porowata struktura kostkowa PUR, B - termoplastyczna (ABS), C - aluminiowa, D - aramidowa struktura „plastra miodu”. E - kompozyt wzmocniony strukturą kostkową PUR, F i G - kompozyty wzmocnione aluminiową strukturą „plastra miodu” [165].	34
Rys. 8. Wykres poglądowy przedstawiający zmianę lepkości STF w funkcji szybkości ścinania [193].	37
Rys. 9. Rodzaje hybrydyzacji wzmocnienia jako metody modyfikacji kompozytów [164].	40
Rys. 10. Rodzaje orientowania warstw zbrojenia i ich wpływ na zdolność absorpcji energii [193].	41
Rys. 11. Układ do wytwarzania kompozytów metodą worka próżniowego (opracowanie własne).	44
Rys. 12. Układ do wytwarzania kompozytów metodą próżniowej infuzji żywicy (opracowanie własne).	45
Rys. 13. Etapy otrzymywania, testowania i optymalizacji termoplastycznych struktur rdzeniowych stosowanych w kompozytach polimerowych (opracowanie własne).	55
Rys. 14. Reometr rotacyjny Haake RheoStress RS6000.	57
Rys. 15. Reometr rotacyjny Discovery HR-2.	57
Rys. 16. Twardościomierz Zwick Roell do pomiarów twardości wg Rockwella.	58
Rys. 17. Maszyna wytrzymałościowa Instron 5967.	59

Rys. 18. Urządzenie do badań udarności Ceast 9050 z młotem: A- Charpy'ego oraz B- Izoda.	60
Rys. 19. Wieża zrzutowa do badania przebicia udarowego metodą „spadającego grotu”(A), wraz z schematem budowy urządzenia (B).	60
Rys. 20. Mikroskop cyfrowo-optyczny Olympus DSX510i.	61
Rys. 21. Zmiana lepkości modyfikowanych kompozycji żywicznych w funkcji szybkości ścinania.	62
Rys. 22. Zestawienie czasów żelowania dla modyfikowanych kompozycji epoksydowych.	63
Rys. 23. Wartości twardości dla modyfikowanych kompozytów epoksydowych.	64
Rys. 24. Wyniki naprężenia zginającego dla modyfikowanych kompozytów epoksydowych.	65
Rys. 25. Wyniki modułu zginającego dla modyfikowanych kompozytów epoksydowych.	65
Rys. 26. Wyniki odkształcenia przy zginaniu dla modyfikowanych kompozytów epoksydowych.	66
Rys. 27. Wyniki udarności dla modyfikowanych kompozytów epoksydowych.	67
Rys. 28. Wyniki absorpcji energii uderzenia dla modyfikowanych kompozytów epoksydowych.	67
Rys. 29. Próbkę utwardzonej modyfikowanej osnowy przeznaczone do testu na przebicie udarowe.	68
Rys. 30. Energia maksymalna dla utwardzonych modyfikowanych kompozytów epoksydowych.	69
Rys. 31. Energia przebicia dla utwardzonych modyfikowanych kompozytów epoksydowych.	69
Rys. 32. Energia absorpcji dla utwardzonych modyfikowanych kompozytów epoksydowych.	70
Rys. 33. Wygląd wybranych próbek po teście przebicia udarowego metodą „spadającego grotu”.	70
Rys. 34. Budowa struktury wzmocnienia otrzymanych kompozytów wzmocnionych tkaninami: aramidowymi (kolor żółty), bazaltowymi (kolor ciemnobrązowy) oraz szklanymi (kolor jasnoszary) [164].	71

Rys. 35. Wartości ciężaru właściwego badanych kompozytów.	72
Rys. 36. Wyniki badania wytrzymałości na zginanie trójpunktowe kompozytów.	72
Rys. 37. Wartości modułu zginającego badanych kompozytów.	73
Rys. 38. Wartości odkształcenia przy zginaniu badanych kompozytów.	73
Rys. 39. Wyniki badań udarności wg Izoda otrzymanych hybrydowych kompozytów.	74
Rys. 40. Obliczona absorpcja energii uderzenia młotem 5J dla badanych kompozytów w metodzie Izoda.	75
Rys. 41. Wygląd próbek po teście przebicia udarowego metodą „spadającego grotu”, A-od strony uderzenia, B-spód próbki.	75
Rys. 42. Zaabsorbowana przez kompozyty energia w teście przebicia udarowego metodą „spadającego grotu”.	76
Rys. 43. Wyznaczona maksymalna energia udaru badanych kompozytów.	77
Rys. 44. Wyznaczona energia przebicia badanych kompozytów.	77
Rys. 45. Obrazy mikroskopowe kompozytów po badaniach udarności. Dla zdjęć A, A*, C, C*, E, G, I zastosowano powiększenie 35× wykonane techniką jasnego pola (BF). Natomiast zdjęcia B, B*, D*, F, H, J, K wykonano w powiększeniu 139× techniką ciemnego pola (DF).	79
Rys. 46. Typy grotów: A- półkulisty o średnicy 20 mm, B- 5,56 × 45 mm NATO, C- 9 × 19 mm Parabellum [259].	80
Rys. 47. Wygląd próbek użytych w teście przebicia udarowego: A – kompozyt aramidowy, B – kompozyt aramidowo-bazaltowy z warstwami ułożonymi grupowo, C – kompozyt aramidowo-bazaltowy z naprzemiennie ułożonymi warstwami [259].	81
Rys. 48. Wygląd kompozytów po teście przebicia udarowego. Kolejno od strony przedniej (uderzenia) i tylnej dla: K.A – A i B, K.AB-a – C i D, K.BA-a – E i F, K.AB-t – G i H oraz K.BA-t – I i J [259].	82
Rys. 49. Wartości energii maksymalnej dla zbadanych kompozytów.	83
Rys. 50. Wartości energii przebicia dla zbadanych kompozytów.	83
Rys. 51. Wartości energii zaabsorbowanej dla zbadanych kompozytów.	84
Rys. 52. Wyniki oznaczonych mas zbadanych kompozytów.	85

Rys. 53. Obrazy poklatkowe przedstawiające uderzenia grotem: A – 20 mm, B – 9 mm, C – 5,56 mm, w próbki kompozytu K.AB-t [259].	86
Rys. 54. Porównanie stożków powstałych po teście udarowym (A-E) oraz obliczenie ich pola powierzchni przekroju [259].	87
Rys. 55. Oznaczony ciężar właściwy wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.	92
Rys. 56. Moduł zginający wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.	93
Rys. 57. Naprężenie zginające wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.	94
Rys. 58. Odształcenie przy zginaniu wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.	95
Rys. 59. Udarność wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.	95
Rys. 60. Energia maksymalna wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.	96
Rys. 61. Energia przebiccia wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.	97
Rys. 62. Energia absorpcji wielowarstwowych kompozytów wzmocnionych (nie)orientowanymi, różnosplotowymi tkaninami.	97
Rys. 63. Wygląd próbek kolejno dla 4, 8 i 12- warstwowych kompozytów z przodu (a, c, e) oraz tyłu (b, d, f) [263].	98
Rys. 64. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 10% wag. nanokrzemionki.	100
Rys. 65. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 20% wag. nanokrzemionki.	100
Rys. 66. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 30% wag. nanokrzemionki.	101
Rys. 67. Analiza krytycznej szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 10-30% wag. nanokrzemionki.	102
	166

Rys. 68. Analiza okresu zagęszczania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 10-30% wag. nanokrzemionki.	102
Rys. 69. Analiza współczynnik zagęszczania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 10-30% wag. nanokrzemionki.	103
Rys. 70. Analiza przyrostu lepkości dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 10-30% wag. nanokrzemionki.	103
Rys. 71. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości całkowitej 30% wag. nanokrzemionki Aerosil MOX80 i A90.	104
Rys. 72. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości całkowitej 30% wag. z dodatkiem bentonitu Cloisite 20A.	105
Rys. 73. Zestawienie parametrów reologicznych: krytyczna szybkość ścinania ($\dot{\gamma}_{cr}$), współczynnik zagęszczania (Tr), okres zagęszczania (Tp), przyrost lepkości (ν_i) dla modyfikowanych cieczy zagęszczanych ścinaniem.	106
Rys. 74. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem o zawartości 10, 20, 30 i 40% wag. nanokrzemionki Aerosil MOX80.	107
Rys. 75. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla cieczy zagęszczanych ścinaniem na bazie krzemionki Aerosil MOX80, z dodatkiem bentonitu Cloisite 20A oraz perlitu.	108
Rys. 76. Zestawienie parametrów reologicznych: okres trwałości zagęszczenia (Ts), krytyczna szybkość ścinania ($\dot{\gamma}_{cr}$), współczynnik zagęszczania (Tr), okres zagęszczania (Tp), przyrost lepkości (ν_i) dla modyfikowanych cieczy zagęszczanych ścinaniem.	109
Rys. 77. Aparatura do syntezy prepolimeru STG: 1- reaktor, 2- czasza grzewcza, 3- mieszadło mechaniczne z mieszadłem śmigłowym, 4- termopara.	111
Rys. 78. Wygląd gotowego prepolimeru STG.	111
Rys. 79. Próbkki żelu zagęszczanego ścinaniem podczas polimeryzacji w suszarce z wymuszonym obiegiem.	112
Rys. 80. Zmiana lepkości w funkcji szybkości ścinania dla żeli zagęszczanych ścinaniem modyfikowanej krzemionką Aerosil MOX80, z dodatkiem bentonitu Cloisite 20A oraz perlitu.	113
Rys. 81. Analiza krytycznej szybkości ścinania dla modyfikowanych żeli zagęszczanych ścinaniem.	113

Rys. 82. Analiza okresu zagęszczania dla modyfikowanych żeli zagęszczanych ścinaniem.	114
Rys. 83. Analiza współczynnika zagęszczania dla modyfikowanych żeli zagęszczanych ścinaniem.	114
Rys. 84. Analiza przyrostu lepkości dla modyfikowanych żeli zagęszczanych ścinaniem.	115
Rys. 85. Przygotowanie tkanin aramidowych do impregnacji żelem za pomocą prasy płytowej.	116
Rys. 86. Wygląd kompozytów modyfikowanych STG wykonanych metodą „worka próżniowego”, A)-przód, B)- tył próbek.	117
Rys. 87. Wartości energii maksymalnej kompozytów modyfikowanych STG.	117
Rys. 88. Wartości energii przebiccia kompozytów modyfikowanych STG.	118
Rys. 89. Wartości energii absorpcji kompozytów modyfikowanych STG.	118
Rys. 90. Wygląd kompozytów modyfikowanych STG. A)- widok od strony uderzenia, B)- tył próbki.	119
Rys. 91. Fragment kompozytów strukturalnych (składających się z aluminiowego rdzenia i aramidowych okładzin) dostarczonych przez HSW S.A, a)- widok z przodu, b)- widok przekroju kompozytu [165].	120
Rys. 92. Proces druku termoplastycznych struktur „plastra miodu” za pomocą drukarki 3D UP BOX [165].	121
Rys. 93. Modele struktur „plastra miodu” składających się z komórek: a)- prostokątnych, o polu powierzchni 15 mm^2 , ułożonych naprzemianlegle, b)- prostokątnych, o polu powierzchni 15 mm^2 , ułożonych równolegle, c)- sześciokątnych, o polu powierzchni 15 mm^2 lub 31 mm^2 [165].	122
Rys. 94. Przykłady otrzymanych: a) struktur typu „plaster miodu”, b) kompozytów przekładkowych [165].	124
Rys. 95. Porównanie mas przekładek oraz kompozytów przekładkowych.	124
Rys. 96. Wygląd próbek po teście przebiccia udarowego. A)- wygląd próbek od strony uderzenia grotu „góra”, B)- wygląd „dolnej” strony próbek [165].	125
Rys. 97. Wartości energii maksymalnej dla badanych kompozytów przekładkowych.	126
Rys. 98. Wartości energii przebiccia dla badanych kompozytów przekładkowych.	126
	168

Rys. 99. Wartości energii absorpcji dla badanych kompozytów przekładkowych.	127
Rys. 100. Hybrydowy modyfikowany polimerowy kompozyt strukturalny zawierający przekładkę o wymiarach 80×80 mm. Wygląd próbki przed testem na przebicie udarowe: a)- przód, b) tył kompozytu.	130
Rys. 101. Hybrydowy modyfikowany polimerowy kompozyt strukturalny zawierający przekładkę o wymiarach 80×80 mm. Wygląd próbki po teście na przebicie udarowe: a)- przód, b) tył kompozytu.	130
Rys. 102. Porównanie poszczególnych energii oraz ciężaru właściwego próbek AL_REF oraz HMPKS.	131
Rys. 103. Wygląd kompozytów: a)- komercyjnego AL_REF i b) autorskiego HMPKS przeznaczonych na testy balistyczne- przebicie udarowe.	132
Rys. 104. Wygląd kompozytów: komercyjnego AL_REF (a i b) oraz autorskiego HMPKS (c i d) po teście balistycznym - przebiciu udarowym. Widok: a) i c)- od strony uderzenia grotu, b) i d)- strona „wylotowa” grotu.	132
Rys. 105. Porównanie energii maksymalnej dla kompozytu komercyjnego i autorskiego po uderzeniu grotem o średnicy 9 i 5,56 mm.	133
Rys. 106. Porównanie energii przebicia dla kompozytu komercyjnego i autorskiego po uderzeniu grotem o średnicy 9 i 5,56 mm.	133
Rys. 107. Porównanie energii absorpcji dla kompozytu komercyjnego i autorskiego po uderzeniu grotem o średnicy 9 i 5,56 mm.	134
Rys. 108. Wygląd wykorzystanych do badań poligonowych pocisków: a) 9×19 mm Parabellum oraz b) $5,56 \times 45$ mm NATO.	135
Rys. 109. Wygląd kompozytów: a) AL_REF i b) HMPKPS przeznaczonych na testy poligonowe.	135
Rys. 110. Schemat stanowiska do badań poligonowych pancerzy kompozytowych.	136
Rys. 111. Wygląd kompozytów: komercyjnego AL_REF (a i b) oraz autorskiego HMPKPS (c i d) po teście poligonowym. Widok: a) i c)- od strony uderzenia pocisku, b) i d)- strona „wylotowa” pocisku.	137
Rys. 112. Zdjęcia poklatkowe przedstawiające tor lotu pocisku 9 mm (a i b) oraz 5,56 mm (c i d) przed i po uderzeniu kompozytu AL_REF (a i c) oraz HMPKS (b i d).	138

Rys. 113. Porównanie energii absorpcji dla kompozytu komercyjnego i autorskiego po uderzeniu pociskiem 9 i 5,56 mm.

139

5. SPIS TABEL

Tab. 1. Zestawienie właściwości mechanicznych wybranych włókien wysokowydajnych [1, 142, 143].	32
Tab. 2. Zestawienie rodzajów napelniaczy oraz ich zawartości użyte do modyfikacji osnowy.	52
Tab. 3. Zestawienie składu i zawartości napelniaczy użytych do sporządzenia cieczy zagęszczanych ścinaniem w ramach poszczególnych etapów.	53
Tab. 4. Wartości A_{cp} , E_a , oraz SAC uzyskane dla wybranych hybrydowych kompozytów uderzonych grotem 20 mm.	88
Tab. 5. Obrazy mikroskopowe hybrydowych kompozytów aramidowych i aramidowo-bazaltowych po teście przebiccia udarowego [259].	90
Tab. 6. Zestawienie otrzymanych kompozytów wraz ilościami warstw wzmocnienia rodzajem splotu i orientowaniem [263].	91
Tab. 7. Parametry druku dla poszczególnych tworzyw polimerowych stosowanych do otrzymania struktur rdzeniowych [165].	121
Tab. 8. Opis badanych kompozytów zawierających struktury rdzeniowe [165].	123
Tab. 9. Skład hybrydowego modyfikowanego polimerowego kompozytu strukturalnego (HMPKS).	129

WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

Publikacje w czasopismach naukowych

1. K. Czech, R. Oliwa, D. Krajewski, K. Bulanda, M. Oleksy, G. Budzik, A. Mazurkow, Hybrid Polymer Composites Used in the Arms Industry: A Review, *Materials*. 14 (2021) 3047. <https://doi.org/10.3390/ma14113047>. **IF: 3,748**
2. D. Krajewski, M. Oleksy, R. Oliwa, K. Bulanda, K. Czech, D. Mazur, G. Masłowski, Methods for Enhancing the Electrical Properties of Epoxy Matrix Composites, *Energies*. 15 (2022) 4562. <https://doi.org/10.3390/en15134562>. **IF: 3,2**
3. K. Czech, M. Oleksy, R. Oliwa, A. Domańska, Hybrid polymer composites with enhanced energy absorption, *Polimery*. 67 (2022) 552–560. <https://doi.org/10.14314/polimery.2022.1>. **IF: 1,46**
4. K. Czech, M. Oleksy, Innovative method for studying impact energy absorption of hybrid polymer composites used in the defence industry, *Measurement*. 230 (2024) 114499. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2024.114499>. **IF: 5,6**
5. K. Czech, D. Krajewski, M. Oleksy, Sandwich composites containing thermoplastic core structures manufactured by 3D printing for defense industry applications, *Chemical and Process Engineering: New Frontiers*. 46 (2025). <https://doi.org/10.24425/cpe.2025.153677>. **IF: 0,7**
6. K. Czech, M. Oleksy, The effect of layer number, orientation, and weave type of aramid fabric on the impact penetration resistance of epoxy composites evaluated using the drop-weight method, *Polimery*. 71 (in press, 2025). **IF: 0,82**

Rozdziały w monografiach naukowych

1. K. Bulanda, M. Oleksy, R. Oliwa, D. Krajewski, K. Czech, G. Budzik, Ł. Przeszłowski, Właściwości użytkowe kompozytów polimerowych stosowanych w technologii szybkiego prototypowania, *Projektowanie, budowa i eksploatacja maszyn. Cz. I*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej. (2021) 31–45. ISBN/ISSN: 978-83-66903-09-8.
2. D. Krajewski, M. Oleksy, R. Oliwa, K. Bulanda, K. Czech, Wpływ modyfikacji materiału osnowy stosowanej do wyrobu kompozytów polimerowych na jej przewodnictwo elektryczne oraz wybrane właściwości mechaniczne, *Projektowanie, budowa i eksploatacja*

maszyn. Cz. I, Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej. (2021) 85-94. ISBN/ISSN: 978-83-66903-09-8.

3. K. Czech, M. Oleksy, R. Oliwa, K. Bulanda, D. Krajewski, Modyfikacja osnowy i wzmocnienia przekładkowych kompozytów polimerowych stosowanych w przemyśle zbrojeniowym, Projektowanie, budowa i eksploatacja maszyn. Cz. II, Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej. (2022) 47-57. ISBN/ISSN: 978-83-66903-25-8.

Konferencje naukowe

1. K. Bulanda, M. Oleksy, R. Oliwa, D. Krajewski, K. Czech, G. Budzik, Ł. Przeszłowski, Kompozyty Polimerowe Stosowane w Technologii Szybkiego Prototypowania, XXX Sympozjon PKM, 13-14 września 2021, Opole – współautor referatu.
2. M. Oleksy, D. Krajewski, R. Oliwa, K. Bulanda, K. Czech, Materiały polimerowe stosowane na elementy maszyn, XXX Sympozjon PKM, 13-14 września 2021, Opole – współautor referatu.
3. D. Krajewski, M. Oleksy, R. Oliwa, K. Bulanda, K. Czech, Wpływ modyfikacji osnowy na przewodnictwo elektryczne kompozytów polimerowych, Sympozjon PKM, 13-14 września 2021, Opole – współautor plakatu.
4. K. Czech, M. Oleksy, R. Oliwa, Katarzyna Bulanda, Dariusz Krajewski Modyfikacja osnowy i wzmocnienia przekładkowych kompozytów polimerowych stosowanych w przemyśle zbrojeniowym, Sympozjon PKM, 13-14 września 2021, Opole – współautor plakatu.
5. D. Krajewski, K. Czech, M. Oleksy, R. Oliwa, K. Bulanda, The influence of matrix modification on the electrical conductivity of epoxy composites, 16th Selected Issues of Electrical Engineering and Electronics (WZEE 2021), 13-15 września 2021, Rzeszów – współautor plakatu.
6. M. Oleksy, K. Bulanda, R. Oliwa, D. Krajewski, K. Czech, G. Budzik, Kompozyty polimerowe stosowane w technologii szybkiego prototypowania, IV Konferencja Naukowa Szybkie Prototypowanie INDUSTRY 4.0 – Innowacyjne aplikacje dla przemysłu, 23-24 września 2021, Rzeszów – współautor referatu.
7. M. Oleksy, K. Bulanda, R. Oliwa, D. Krajewski, K. Czech, G. Budzik, Kompozyty polimerowe na osnowie PC/ABS stosowane w technologii szybkiego prototypowania, IV Konferencja Naukowa "Szybkie Prototypowanie INDUSTRY 4.0 - Innowacyjne aplikacje dla przemysłu", 23 i 24 września 2021 r., Rzeszów – współautor referatu.

8. R. Oliwa, K. Bulanda, D. Krajewski, K. Czech, M. Oleksy, G. Budzik, Kompozyty polimerowe stosowane w technologii druku 3D, IV Konferencja Naukowa "Szybkie Prototypowanie INDUSTRY 4.0 - Innowacyjne aplikacje dla przemysłu", 23 i 24 września 2021 r., Rzeszów – współautor referatu
9. K. Bulanda, M. Oleksy, R. Oliwa, D. Krajewski, K. Czech, G. Budzik, Materiały polimerowe na osnowie PET-G stosowane do wytwarzania przyrostowego w technologii MEM, IV Konferencja Naukowa "Szybkie Prototypowanie INDUSTRY 4.0 - Innowacyjne aplikacje dla przemysłu", 23 i 24 września 2021 r., Rzeszów – współautor referatu.
10. D. Krajewski, M. Oleksy, R. Oliwa, K. Bulanda, K. Czech, Methods for enhancing the electrical properties of epoxy matrix composites, "Selected Issues in Power Engineering, Electrical Engineering and Industry 4.0" PTETIS, 30 listopada 2022, Rzeszów – współautor referatu.
11. K. Czech, Wpływ doboru modyfikowanej krzemionki na właściwości reologiczne cieczy zagęszczanej ścinaniem, IX Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 19-20 maja 2022, Łódź – autor plakatu.
12. K. Czech, Hybrydowe kompozyty polimerowe o zwiększonej absorpcji energii uderzenia, X Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 18-19 maja 2023, Łódź – autor wygłaszający referat.
13. K. Czech, The influence of fabric reinforcement type on impact energy absorption properties, 1st Interdisciplinary Doctoral Conference & Workshop, 7-10 listopada 2023, Lublin – autor plakatu.

Zgłoszenia patentowe

1. Zgłoszenie patentowe nr P.451736, pt.: „Ciecz nienewtonowska, sposób otrzymywania cieczy nienewtonowskiej oraz kompozyt polimerowy”.
2. Zgłoszenie patentowe nr P.451737, pt.: „Żel nienewtonowski, sposób otrzymywania żelu nienewtonowskiego oraz kompozyt polimerowy”.
3. Zgłoszenie patentowe nr P.452673, pt.: „Kompozyt polimerowy oraz sposób jego otrzymywania”.
4. Zgłoszenie patentowe nr P.452675, pt.: „Urządzenie do pomiaru skuteczności ekranowania”.

Staż przemysłowe

1. Staż przemysłowy w działach Kontroli Jakości i Technologii Procesowej, Polimarky Sp. z o. o. Sp. K., kwiecień-grudzień 2021.

Udział w zespołach badawczych projektów finansowanych ze źródeł zewnętrznych

1. Udział w projekcie pt.: „Przeprowadzenie prac badawczo-rozwojowych w zakresie opracowania składu i technologii wytwarzania uszczelki krawędziowej do rolet zewnętrznych, charakteryzującej się wyższymi parametrami użytkowymi w stosunku do obecnie stosowanych” realizowanym z firmą Handlowo-Usługowo-Produkcyjną „ROLTES”, Wola Zgłobieńska, 2021.
2. Udział w projekcie pt.: „Opracowanie innowacyjnej, Hybrydowej Centrali Filtracyjnej umożliwiającej filtrację pyłów silnie adhezyjnych oraz mgły i dymów olejowych – HFS (Hybrid Filtration Station)”, realizowanym z firmą K&W EXPERT Sp. z o.o., 2021.

Zrealizowane zlecenia dla podmiotów zewnętrznych

1. Wykonanie zlecenia pt.: „Wykonanie badań B+R polegających na opracowaniu procesu klejenia elementów aluminiowych z możliwością lakierowania proszkowego przy użyciu farb proszkowych sklejoną konstrukcji pod kątem możliwości zastosowania ich do reklam przestrzennych charakteryzujących się wysokim efektem wizualnym” dla firmy Neon Light Sp. z o.o. Sp. k., maj 2021.
2. Wykonanie zlecenia pt.: „Opracowanie badań wytrzymałościowych kompozytów polimerowych” dla firmy 3A Composites Mobility S.A., czerwiec 2021.
3. Wykonanie zlecenia pt.: „Wykonanie prób wytrzymałościowych na dostarczonych foliach” dla firmy DUET Sp. z o.o., listopad 2021.

Udział w komisjach Politechniki Rzeszowskiej

1. Członek Senackiej Komisji ds. Nauki, od 2020.
2. Członek Wydziałowej Komisji ds. Promocji, od 2024.

Udział w działaniach promujących Uczelnię

1. Rzeszowski Piknik Nauki i Techniki – Moc Odkrywców 2021, stoisko Koła Naukowego PRzeTwórcy, 25 września 2021.
2. Piknik Nauki EKSPLORACJE 2021, stoisko Koła Naukowego PRzeTwórcy, 9 października 2021.
3. Akcja rekrutacja w szkołach, I LO w Ustrzykach Dolnych, kwiecień 2022 i 2023.
4. Seminarium "Wybrane Problemy Chemii" – oprowadzanie uczniów po laboratoriach Katedry Kompozytów Polimerowych w latach 2022-2024.
5. Piknik Nauki EKSPLORACJE 2022, stoisko Koła Naukowego PRzeTwórcy, 21 maja 2022.
6. Rzeszowski Piknik Nauki i Techniki – Moc Odkrywców 2022, stoisko Koła Naukowego PRzeTwórcy, 11 czerwca 2022.
7. Rzeszowski Salon Maturzystów 2022 – oprowadzanie uczestników wydarzenia po laboratoriach Katedry Kompozytów Polimerowych, 29-30 września 2022.
8. „NOC ODKRYWCÓW – VI Nocne Spotkania z Nauką”, stoisko Koła Naukowego PRzeTwórcy, 14 października 2022.
9. Targi Edukacyjne Edu Salon -stoisko Politechniki Rzeszowskiej, 11-12 marzec 2025.
10. Targi Pracy i Kongres NETWORKPOWER -stoisko Politechniki Rzeszowskiej, 10 kwiecień 2025.

Inne aktywności

1. Członek Rady Samorządu Doktorantów Politechniki Rzeszowskiej, w latach 2020-2024.
2. Członek Koła Naukowego PRzeTWÓRCY działającego przy Katedrze Kompozytów Polimerowych Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej, od 2021.
3. Opieka laboratoryjna nad dyplomantami realizującymi pracę inżynierską/ projekt inżynierski oraz pracę magisterską, w Katedrze Kompozytów Polimerowych, w latach 2020-2024.
4. Opiekun podczas trzydniowego wyjazdu na certyfikowane szkolenie „Optymalizacja procesu wtrysku- dobór tworzyw do określonych wymagań, systemy gorącokanałowe” przeprowadzone przez firmę Plastigo Asten Group Sp. z o.o. w centrum szkoleniowym firmy w Częstochowie, 17-19 listopada 2021, Częstochowa.
5. Opiekun podczas wyjazdu studenckiego na Międzynarodowych Targach Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Gumy PLASTPOL, maj 2022, 2023, 2024, Kielce.